ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1891.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
BECQUEREL, MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XXII.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1891

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR LES CHALEURS DE FORMATION ET DE COMBUSTION DE DIVERS PRINCIPES AZOTÉS, DÉRIVÉS DES MATIÈRES ALBUMINOÏDES;

Par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

La chaleur animale est produite par les métamorphoses et par l'oxydation des matières alimentaires, et spécialement des trois groupes fondamentaux : corps gras, hydrates de carbone et composés albuminoïdes. Pour en définir l'origine et le développement, il est donc nécessaire de connaître la chaleur dégagée par chacune de ces métamorphoses en particulier, chaleur qui se déduit elle-même, suivant les principes de la Thermochimie, de la connaissance des chaleurs de combustion et de formation des divers principes contenus dans les éléments et dans l'économie humaine [1]. C'est dire assez quelle importance présente la détermination de ces chaleurs de combustion.

Les nouvelles méthodes employées à cet effet par M. Berthelot, et spécialement l'emploi de la bombe calorimétrique, ont permis de l'aborder d'une façon générale, et pour des corps qui échappaient pour la plupart, en raison de leur fixité et de leur difficile inflammabilité, aux méthodes fondées sur l'emploi de l'oxygène libre.

---

[1] *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 89.

L'emploi du chlorate de potasse, à l'aide duquel on avait essayé de tourner la difficulté, n'a fourni que des résultats trop imparfaits pour pouvoir servir de base à des déductions exactes.

Au contraire, l'oxygène, comprimé à 25 atmosphères dans les nouveaux appareils, ne souffre aucune exception et donne lieu aux mesures les plus précises. Dès à présent, les chaleurs de formation et de combustion des divers composés organiques, et en particulier celles des hydrates de carbone et des principaux corps gras, ont été ainsi déterminées par M. Berthelot et, d'après les indications de son laboratoire, par MM. Ogier, Vieille, Louguinine, Recoura, Petit, Ossipoff, Stohmann [1], etc. Il ne restait plus qu'à comprendre dans les mêmes recherches les principes albuminoïdes et leurs principaux dérivés. C'est ce que nous avons fait cet hiver (1889-1890), et nous allons publier nos résultats.

Le Mémoire que nous présentons aujourd'hui comprend un certain nombre des corps azotés définis les plus importants, qui résultent du dédoublement des albuminoïdes, ou qui s'y rattachent, tels que la glycollamine ou glycocolle, l'alanine, la leucine, la tyrosine, l'asparagine, l'acide aspartique et l'acide hippurique.

Quelques amides et anilides fondamentaux sont étudiés plus loin, en collaboration avec M. Fogh; ce qui complète les résultats déjà observés par M. Berthelot sur l'oxamide [2].

L'un de nous a déjà fait connaître la chaleur de formation de l'acide cyanhydrique (nitrile formique), du cyanogène (nitrile oxalique), de l'acide cyanique et de ses sels (amides carboniques), celle enfin des principes dérivés

---

[1] M. Stohmann, avec un zèle scientifique qui l'honore, est venu à Paris étudier la bombe calorimétrique et l'a employée dans ses nouvelles déterminations.

[2] Ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 348.

du cyanogène [1]. Il a complété récemment ces résultats en mesurant, avec M. Petit, la chaleur de formation et de combustion de l'urée [2], et M. Matignon a communiqué tout récemment à l'Académie ses premiers résultats sur l'acide urique et ses dérivés. Les chaleurs de formation des corps azotés excrémentitiels les plus importants, tels que l'urée, l'acide urique et l'acide hippurique, sont ainsi connues désormais.

Voici les résultats de nos nouvelles expériences sur les dérivés albuminoïdes.

Glycollamine, $C^4H^5AzO^4 = 75^{gr}$.

Le produit étant bien cristallisé et offrant les propriétés générales de la glycollamine, on s'est borné à doser l'azote en volume (méthode de Dumas); ce qui a donné par 100 parties :

Trouvé...... 18,1 Calculé...... 18,6

Trois combustions dans la bombe calorimétrique ont fourni les résultats suivants :

I. Poids de matière............		$p = 1^{gr},7942$	
$\Delta't$ (brute).........	$2^{\circ},330$	$\Sigma\mu = 2399,5$	
Correction du refroidissement........	$0,026$		
Δt.................	$2^{\circ},356$		
Acide azotique (AzO^5) $= 0^{gr},034$			
Q (chaleur totale brute)......			$5653^{cal},22$
Chaleur de combustion du fer.		$22^{cal},4$	
Chaleur répondant à l'acide azotique formé................		$9,1$	
		$31,5$	$31^{cal},5$
Q (combustion de la glycollamine)......			$5621^{cal},7$
Pour 1^{gr}..............		$3133^{cal},2$	

(1) Ce Recueil, 5e série, t. V, p. 433.
(2) Ce Recueil, 6e série, t. XX, p. 13.

II. p	$1^{gr},766$	
$\Delta' t$	$2°,298$	
Correction..	$0,024$	
Δt	$2°,322$	
Q′ (brute)		$5571^{cal},64$
Combustion du fer	$22,4$	
Ac. azotique ($AzO^5 = 0^{gr},032$).	$8,5$	
	$30,9$	$30^{cal},9$
Q		$5540^{cal},7$
Pour 1^{gr}	$3137^{cal},4$	

III. p	$1^{gr},6847$	
$\Delta' t$	$2°,182$	
Δt	$2°,210$	
Q′ (brute)		$5302^{cal},29$
Fer	$22,4$	
Acide azotique, $AzO^5 = 0^{gr},025$.	$6,6$	
	$29,0$	$29^{cal},0$
Q		$5273^{cal},3$
Pour 1^{gr}		$3130^{cal},4$

On tire de ces trois résultats la moyenne :

Pour 1^{gr}, à volume constant .... $3133^{cal},6$

Soit, pour la chaleur de combustion moléculaire,

$C^4H^5AzO^4$ crist. + O^9 = $2C^2O^4$ gaz + $5HO$ liq. + Az .... $\left\{ \begin{array}{l} +235^{Cal},0 \text{ à v. c.} \\ +234^{Cal},9 \text{ à p. c.} \end{array} \right.$

Chaleur de formation par les éléments :

C^4 (diam.) + H^5 + Az + O^4 = $C^4H^5AzO^4$ cristallisé. $+126^{Cal},2$

ALANINE, $C^6H^7AzO^4 = 89^{gr}$.

Corps bien cristallisé.

Le dosage de l'azote en volume a donné, pour 100 parties :

Az trouvé.... 15,6 Calculé...... 15,7

3 combustions dans la bombe calorimétrique.

	I.	II.	III.
p	$1^{gr},6662$	$2^{gr},0491$	$1^{gr},8074$
$\Sigma\mu$	2399,5	2399,5	2399,5
$\Delta' t$	3°,022	3°,733	3°,300
Δt	3°,044	3°,768	3°,317
Q' (brute)	$7304^{cal},08$	9041,32	7959,14
Fer	22,4	22,4	22,4
Acide azotique ($0^{gr},110$)	29,0	($0^{gr},124$) 32,8	($0^{gr},115$) 31,1
	51,4	55,2	53,5
Q	$7252^{cal},7$	8986,1	7905,6
Pour 1^{gr}, à v. c.	$4352^{cal},8$	4385,4	4374,0

Moyenne pour 1^{gr} à volume constant..... $4370^{cal},7$

Soit, pour le poids moléculaire :

$C^6H^7AzO^4$ crist. + O^{15} = $3C^2O^4$ gaz + $7HO$ liq. + Az.......... { $+389^{Cal},0$ à v. c. ; $+389^{Cal},2$ à p. c. }

Chaleur de formation depuis les éléments :

C^6 (diam.) + H^5 + Az + O^4 = $C^6H^7AzO^4$ cristallisée. $+135^{Cal},2$

La différence entre les chaleurs de combustion de l'alanine et de la glycollamine = $+154^{Cal},3$; ce qui est conforme à la règle générale approximative des homologues donnée autrefois (en 1865; ce Recueil, 4e série, t. VI, p. 341 à 345) par l'un de nous.

Leucine, $C^{12}H^{13}AzO^4 = 131^{gr}$.

Une première série de trois combustions, faites avec un produit bien cristallisé, avait fourni en moyenne pour 1^{gr} : $6191^{cal},8$. Mais ce nombre, rapporté au poids moléculaire, donnait une quantité trop faible; et l'analyse a montré en effet que la leucine employée renfermait également une dose de carbone trop faible pour répondre à la formule du produit pur.

Nous nous sommes procuré un nouvel échantillon, également cristallisé, mais plus pur, comme le montre l'analyse suivante :

		Calculé.
C	55,3	55,0
H	9,6	9,9
Azote	10,8	10,7

Deux combustions ont été faites avec ce dernier produit, préalablement desséché sur l'acide sulfurique :

	I.	II.
p	$1^{gr},1419$	$1^{gr},0011$
$\Sigma\mu$	2399,5	2399,5
$\Delta' t$	3°,075	2°,727
Δt	3°,124	2°,749
Q' (brute)	$7496^{cal},04$	$6596^{cal},2$
Fer	22,4	22,4
Acide azot. dosé	21,5	19,6
	$43^{cal},9$	$42^{cal},0$
Q	$7452^{cal},1$	6554,2
Pour 1^{gr} à v. c.	$6526^{cal},1$	$6546^{cal},9$

Moyenne pour 1^{gr} à volume constant....... $6536^{cal},5$

Soit, pour le poids moléculaire 131^{gr},

$C^{12}H^{13}AzO^4$ crist. + O^{33} = $6C^2O^4$ + 13 HO liq. + Az............ $\begin{cases} +856^{Cal},1 \text{ à v. c.} \\ +857^{Cal},1 \text{ à p. c.} \end{cases}$

Chaleur de formation depuis les éléments :

C^{12}(diamant) + H^{13} + Az + O^4 = $C^{12}H^{13}AzO^4$ cristal. $+157^{Cal},2$.

La différence entre les chaleurs de combustion de la leucine et de l'alanine est 468,7 ou $156^{Cal},2 \times 3$; ce qui est conforme à la relation générale des homologues.

ASPARAGINE, $C^8H^8Az^2O^6 = 132^{gr}$.

Produit très bien cristallisé.

Dosage de l'azote, sur 100 parties de l'hydrate

$C^8H^8Az^2O^6$, H^2O^2.

Az trouvé ..... 18,2 Calculé 18,6

Les combustions dans la bombe calorimétrique ont été faites sur le corps privé de son eau de cristallisation.

	I.		II.		III.
p	$1^{gr},7675$		$1^{gr},7804$		$1^{gr},7694$
$\Sigma\mu$	$2399,5$		$2399,5$		$2399,5$
$\Delta' t$	$2°,510$		$2°,524$		$2°,490$
Δt	$2°,524$		$2°,532$		$2°,515$
Q'	$6056^{cal},34$		$6089^{cal},93$		$6034^{cal},74$
Fer	$22,4$	$39^{cal},9$	$22,4$	$39^{cal},3$	$22,4$ $39^{cal},5$
Acide az. ($0^{gr},066$).	$17,5$	($0^{gr},064$)	$16,9$	($0^{gr},0646$)	$17,1$
Q	$6016^{cal},4$		$6050,6$		$5995,2$
Pour 1^{gr} à v. c.	$3403^{cal},9$		$3398^{cal},4$		$3388^{cal},2$

Moyenne pour 1^{gr} à volume constant....... $3396^{cal},8$

Soit, pour le poids moléculaire :

$C^8H^8Az^2O^6$ crist. $+ O^{18}$ $= 4C^2O^4 + 10HO$ liq. $+ Az^2$............ $\left\{ \begin{array}{l} +448^{Cal},4 \text{ à v. c.} \\ +448^{Cal},1 \text{ à p. c.} \end{array} \right.$

Chaleur de formation par les éléments :

$C^8 + H^8 + Az^2 + O^6 = C^8H^8Az^2O^6$ cristallisée...... $+ 205^{Cal},1$

Nous avons cru utile de déterminer la chaleur de formation de l'hydrate, forme ordinaire sous laquelle se présente l'asparagine. Il suffit pour cela de mesurer séparément la chaleur de dissolution, dans une grande quantité d'eau, de l'hydrate, et celle du corps anhydre, à la même température.

Deux expériences ont été faites avec l'hydrate, pris sous les poids respectifs, de $3^{gr},653$ et $5^{gr},621$ et dissous dans 500^{cc} d'eau, à 14°. Elles ont fourni, pour le poids moléculaire $= 150^{gr}$:

	Cal
	$-6,55$
	$-6,60$
Moyenne...	$-6^{Cal},57$

Deux autres expériences, faites avec l'asparagine déshydratée, prise sous les poids de $3^{gr},705$ et $3^{gr},640$, et dissoute dans le même poids d'eau, à 14°, ont donné, pour le poids moléculaire $= 132^{gr}$:

	Cal
	$-5,33$
	$-5,43$
Moyenne...	$-5^{Cal},38$

Au moment où l'on introduit le corps solide dans l'eau, il y a d'abord un certain dégagement de chaleur, dû évidemment à ce que l'hydrate se reconstitue à l'état solide; puis il se dissout en absorbant de la chaleur.

On déduit de ces nombres, la *chaleur de formation* de l'hydrate

$C^8 H^8 Az^2 O^6$ crist. + $H^2 O^2$ liquide
= $C^8 H^8 Az^2 O^6$, $H^2 O^2$ crist., dégage. $+1^{Cal},19$

Ce nombre ne s'écarte guère de la chaleur de solidification de l'eau $H^2 O^2$, soit $+1^{Cal}4$.

Enfin, nous avons mesuré la chaleur dégagée lorsque l'asparagine dissoute réagit sur l'acide chlorhydrique étendu; l'asparagine jouant, comme on sait, à la fois le double rôle d'un amide et d'un alcali faible.

L'expérience a été faite avec les solutions de l'asparagine hydratée, dissoute dans 100 à 120 parties d'eau, telles qu'elles ont été obtenues dans les essais précédents et immédiatement après la dissolution et la mesure calorimétrique correspondante. On y a ajouté, toujours à 14°, 1 équivalent d'acide chlorhydrique étendu; ce qui a fourni, pour 1 équivalent :

Premier essai................	$+1^{Cal},9$
Second essai.................	$+1^{Cal},7$

En moyenne :

$C^8 H^8 Az^2 O^6$ en sol. étendue + H Cl (1 éq. = 2^{lit}), à 14°.... $+1^{Cal},8$

Ce nombre accuse l'existence d'une combinaison chlorhydrique dans la liqueur, combinaison probablement en partie dissociée, comme il arrive pour les alcalis faibles.

Acide aspartique, $C^8 H^7 Az O^8 = 133^{gr}$.

Ce corps, tel qu'il est fourni par le commerce, renferme souvent un peu d'asparagine. Pour l'en débarrasser, on le dissout dans la potasse, on fait bouillir quelques instants, on laisse refroidir, puis on reprécipite par l'acide chlor-

hydrique, on lave avec précaution et l'on fait cristalliser dans l'eau bouillante. On obtient ainsi un produit très pur.

Le dosage de l'azote (en volume) a donné, pour 100 parties :

Azote trouvé..... 10,5 Calculé......... 10,3

On a fait trois combustions dans la bombe calorimétrique :

	I.		II.		III.
p	$1^{gr},7732$		1,7763		1,8210
$\Sigma\mu$	2399,5		2399,5		2399,5
$\Delta' t$	2°,140		2°,141		2°,202
Δt	2°,167		2°,172		2°,221
Q'	$5199^{cal},72$		5211,71		5329,29
Fer	22,4 } $36^{cal},7$		22,4 } 34,5		22,4 } 35,1
Acide az. ($0^{gr},054$)	14,3	($0^{gr},046$)	12,1	($0^{gr},048$)	12,7
Q	$5163^{cal},0$		5177,2		5294,2
Pour 1^{gr} à v. c.	$2911^{cal},6$		2914,6		2907,2

Moyenne pour 1^{gr} à volume constant.... $2911^{cal},1$

Soit pour le poids moléculaire :

$C^8H^7AzO^8$ crist. + O^{15} = $4C^2O^4 + 7HO$ liq. + Az.............. { + $387^{Cal},2$ à v. c. ; + $386^{Cal},8$ à p. c. }

Chaleur de formation depuis les éléments :

$C^8 + H^7 + Az + O^8 = C^8H^7AzO^8$ cristallisé......... + $231^{Cal},9$

La transformation de l'acide aspartique en asparagine :

$C^8H^7AzO^8$ crist. + AzH^3 (gaz)
= $C^8H^8Az^2O^6$ crist. + H^2O^2 (solide)

dégagerait : + $31^{Cal},4$.

TYROSINE, $C^{18}H^{11}AzO^6 = 181^{gr}$.

Le corps était fort beau et bien cristallisé. Le dosage d'azote (en volume) a donné, pour 100 parties :

Azote trouvé..... 7,7 Calculé....... ... 7,8

Trois combustions dans la bombe calorimétrique :

	I.		II.		III.
p	$1^{gr},0784$		1,0318		1,0059
$\Sigma\mu$	2399,5		2399,5		2399,5
$\Delta' t$	$2^{\circ},655$		2,537		2,460
Δt	$2^{\circ},678$		2,562		2,490
Q'	$6426^{cal},86$		6147,52		5974,75
Fer	22,4	$38^{cal},4$	22,4	$38^{cal},1$	22,4 $36^{cal},7$
Acide az. ($0^{gr},0606$)	16,0	(0,0595)	15,7	(0,0541)	14,3
Q	$6388^{cal},5$		6109,4		5938,0
Pour 1^{gr} à v. c.	$5923^{cal},6$		5921,1		5903,2

Moyenne pour 1^{gr} à volume constant..... $5915^{cal},9$

Soit pour le poids moléculaire :

$C^{18}H^{11}AzO^{6}$ crist. + O^{4} $= 9C^{2}O^{4} + 11HO$ liq. + Az............ $\begin{cases} +1070^{Cal},8 \text{ à v. c.} \\ +1071^{Cal},2 \text{ à p. c.} \end{cases}$

Chaleur de formation par les éléments :

$C^{18} + H^{11} + Az + O^{6} = C^{18}H^{11}AzO^{6}$ cristallisée.... $+156^{Cal},4$

ACIDE HIPPURIQUE, $C^{18}H^{9}AzO^{6} = 179^{gr}$.

Très bien cristallisé. Par l'analyse, en centièmes :

Azote trouvé..... 7,8 Calculé........... 7,9

Trois combustions dans la bombe calorimétrique ont donné :

	I.		II.		III.	
p	$0^{gr},9482$		1,0268		0,9803	
$\Sigma\mu$	2399,5		2399,5		2399,5	
$\Delta' t$	$2^{\circ},243$		2,415		2,305	
Δt	2,263		2,432		2,319	
Q'	5430,07		5835,58		5564,44	
Fer	22,4	$35^{cal},8$	22,4	$37^{cal},4$	22,4	$33^{cal},4$
Acide az. (dosé)	13,4		15,0		11,0	
Q	$5394^{cal},3$		5798,2		5531,0	
Pour 1^{gr} à v. c.	$5688^{cal},9$		5646,8		5642,2	

Moyenne pour 1^{gr} à volume constant.... $5659^{cal},3$

Soit pour le poids moléculaire :

$C^{18}H^9AzO^6$ crist. $+ O^{39}$ $= 9C^2O^4 + 9HO$ liq. $+ Az$..............	$+ 1013^{Cal},0$ à v. c. $+ 1012^{Cal},9$ à p. c.

Chaleur de formation par les éléments :

$C^{18} + H^9 + Az + O^6 = C^{18}H^9AzO^6$ cristallisé. $+ 145^{Cal},6$

La réaction génératrice, au moyen de l'acide benzoïque et de la glycollamine,

$C^{14}H^6O^4 + C^4H^5AzO^4 = C^{18}H^9AzO^4 + H^2O^2$, tous corps solides,

absorberait : $-5^{Cal},0$.

En résumé, voici les chaleurs de formation des principaux dérivés azotés définis des albuminoïdes, depuis les éléments, carbone-diamant, hydrogène, oxygène et azote gazeux :

			Cal
Urée....................	$C^2H^4Az^2O^2$..	solide...	+ 80,8
		dissoute.	+ 77,2
Acide urique (Matignon).	$C^{10}H^4Az^4O^6$............		+ 148,1
Glycollamine............	$C^4H^5AzO^4$...	solide...	+ 126,2
		dissoute.	+ 122,6
Acide hippurique........	$C^{18}H^9AzO^6$.............		+ 146,3
Tyrosine................	$C^{18}H^{11}AzO^6$............		+ 156,4
Alanine.................	$C^6H^7AzO^4$............		+ 135,2
Leucine.................	$C^{12}H^{13}AzO^4$............		+ 157,2
Asparagine..............	$C^8H^8Az^2O^6$..	solide...	+ 205,1
		dissoute.	+ 199,7
Acide aspartique.........	$C^8H^7AzO^8$..............		+ 231,9

La chaleur totale de combustion de ces divers principes surpasse d'ordinaire, l'urée et la leucine exceptées, celle qui serait calculée d'après l'hypothèse que l'hydrogène, séparé à l'état d'eau, ne dégage point de chaleur et que le carbone en dégage autant que s'il était libre (calcul de Dulong). Les excédents sont les suivants, pour les poids moléculaires respectifs :

	Cal
Urée...........................	− 11,8
Glycollamine......	+ 11,8

	Cal
Alanine	+ 2,8
Leucine	− 20,4
Asparagine	+ 1,9
Acide aspartique	+ 33,2
Acide urique	+ 37,0
Acide hippurique	+ 60,7
Tyrosine	+ 50,0

Voici encore la chaleur dégagée par la combustion des composés précédents, tant pour les corps isolés que pour les corps dissous; en supposant que tout leur azote soit éliminé à l'état d'urée, et en admettant que la chaleur de dissolution de ce corps compense approximativement (faute des données nécessaires) celle du principe brûlé et l'acide carbonique supposé dissous, condition qui est à peu près celle des combustions opérées dans l'organisation animale :

	Tous corps séparés de l'eau.	Tous corps dissous.	Combustion totale (1).	*Déficit* (2). Tous corps séparés de l'eau.	*Déficit.* Tous corps dissous.
Glycollamine	+ 159,2	+ 167,3	234,9	75,7	78,5
Alanine	+ 313,5	+ 327,5	389,2	75,7	78,5
Leucine	+ 780,4	+ 811,2	855,9	75,7	78,5
Tyrosine	+ 995,5	+ 942,6	1071,2	75,7	78,5
Asparagine	+ 296,6	+ 314,4	448,1	151,5	156,1
Acide aspartique	+ 311,1	+ 330,7	386,8	75,7	78,5
Acide hippurique	+ 937,2	+ 982,8	1012,9	75,7	78,5
Acide urique	+ 158,4	+ 175,8	461,4	303,0	314,2

Ce procédé de transformation répond chez l'homme à plus des quatre cinquièmes de l'azote éliminé.

On voit que la chaleur ainsi dégagée est inférieure à la

---

(1) Ce chiffre répond à l'acide carbonique gazeux.

(2) Ce chiffre suppose les corps séparés de l'eau, et l'acide carbonique gazeux. Si l'acide carbonique était dissous, comme dans l'économie, le déficit serait accru de la chaleur de dissolution d'un équivalent d'acide carbonique : soit de $2^{Cal},8$ pour chaque équivalent d'azote (14^{gr}); c'est ce qu'indique la colonne suivante; l'azote y est, bien entendu, supposé gazeux, ainsi que l'oxygène.

chaleur de combustion totale de quantités considérables, qui s'élèvent au tiers pour la glycollamine et l'asparagine; au treizième seulement pour l'acide hippurique et la tyrosine; mais qui peuvent monter jusqu'aux deux tiers pour des corps très azotés, tels que l'acide urique.

On voit encore par là à quel point étaient imparfaits les anciens procédés employés pour calculer la chaleur animale, et combien l'urée joue un rôle important dans cette évaluation; car elle constitue la forme d'élimination pour les 80 ou 85 centièmes de l'azote éliminé par l'économie humaine.

La déperdition est plus forte encore pour les 15 ou 20 centièmes susceptibles d'être éliminés sous d'autres formes, telles que l'acide urique ou l'acide hippurique. Soit celle d'acide urique, chaque équivalent (14^{gr}) de l'azote éliminé sous cette forme donnera lieu dans la combustion à un déficit de $115^{Cal},2$, tous corps séparés de l'eau, et de $122^{Cal},0$, l'acide carbonique demeurant dissous. L'influence des corps polyazotés serait analogue. Avec l'acide hippurique, la perte est bien plus élevée, en raison de la richesse de ce corps en carbone; car elle s'élève à $1012^{Cal},9$ par équivalent d'azote (14^{gr}) éliminée sous cette forme. Il y aurait donc un déficit thermique très considérable pour les herbivores, si, par compensation, une portion de l'azote n'était pas éliminée et chez eux, comme il est probable, à l'état libre dans l'intestin : point qui n'est pas, d'ailleurs, entièrement éclairci. En tout cas, le déficit correspondant à l'acide urique est déjà notable et il rend compte, jusqu'à un certain point, de l'influence d'un excès d'alimentation pour former de tels produits de combustion incomplète, et des perturbations physiologiques et pathologiques si caractérisées qui en accompagnent l'apparition.

CHALEUR DE FORMATION DE QUELQUES AMIDES;

Par MM. BERTHELOT et FOGH.

Ces expériences ont pour objet de compléter l'étude des données relatives à la chaleur animale et à la théorie des amides. Elles portent sur cinq principes différents, savoir trois amides normaux, dérivés des acides acétique, propionique et benzoïque; sur un imide succinique; enfin sur deux dérivés d'un alcali organique : l'aniline.

I. — Acétamide : $C^4H^5AzO^2 = 59^{gr}$.

Ce corps a été distillé à point fixe : 222° cristallisé.

On a dosé l'azote, ce qui a fourni (en volume), pour 100 parties d'acétamide :

Az trouvé	23,6
Calculé	23,7

On a exécuté trois combustions dans la bombe calorimétrique :

	I.		II.		III.	
p	$1^{gr},4896$		1,2821		1,3960	
$\Sigma\mu$	2399,0		2399,0		2399,0	
Δt	3°,046		2,630		2,867	
Q' (brute)	$7307^{cal},4$		6309		6877,9	
Fer	22,4	$51^{cal},0$	22,4	$47^{cal},8$	22,4	$49^{cal},9$
Acide az. (dosé)	28,6		25,4		27,5	
Q	$7256^{cal},4$		6261,6		6828,0	
Pour 1^{gr}, à v. c.	$4871^{cal},4$		$4883^{cal},8$		$4891^{cal},1$	

Moyenne pour 1^{gr} à volume constant... $4882^{cal},1$

D'où résulte :

Chaleur de combustion pour 1 molécule :

$C^4H^5AzO^2$ crist. + O^{11} = $2C^2O^4 + 5HO$ liq. + Az .... { $+ 288^{Cal},0$ à v. c. ; $+ 288^{Cal},1$ à p. c. }

Chaleur de formation par les éléments :

C^4(diamant) + H^5 + Az + O^2 = $C^4H^5AzO^2$ crist.. $+72^{Cal},9$

On a encore déterminé la *chaleur de dissolution*, à 14°. On a opéré sur 4gr,444 et sur 4gr,294, mis en présence de 250cc d'eau, à 14°,3 ; ce qui a fourni, pour 1 molécule :

$-1^{Cal},83$ et $-1^{Cal},87$. Moyenne : $-1^{Cal},85$.

On en conclut pour les équations génératrices :

$C^4H^4O^4$ crist. + AzH^3 gaz = $C^4H^5AzO^2$ sol. + H^2O^2 gaz. $+0^{Cal},9$
$C^4H^4O^4, AzH^3$ crist. = $C^4H^5AzO^2$ crist. + H^2O^2 crist... $-6^{Cal},2$

Enfin, la chaleur de formation de l'acétamide dissous, depuis l'acétate d'ammoniaque dissous

$C^4H^4O^4, AzH^3$ diss. = $C^4H^5AzO^2$ diss. + H^2O^2 liq..... $-9^{Cal},7$

Ainsi cet amide est formé avec absorption de chaleur depuis le sel ammoniacal ; conformément à ce que l'un de nous a déjà constaté pour l'oxamide (1), pour les composés cyaniques (2) et pour les nitriles (3). A partir de l'acide pur et de l'ammoniaque gazeuse, isolée de l'eau, l'eau produite étant aussi supposée gazeuse, le phénomène thermique est à peu près nul.

II. — Propionamide : $C^6H^7AzO^2 = 73^{gr}$.

Distillée à point fixe : 213° ; cristallisé.

Analyse :

	Trouvé.	Calculé.
C......................	48,6	49,3
H......................	9,5	9,6
Az......................	18,8	19,2

(1) Ce Recueil, 2e série, t. IX, p. 348.
(2) Ce Recueil, 5e série, t. V, p. 445, et t. XXIII, p. 252, 268.
(3) Ce Recueil, 6e série, t. XVIII, p. 140 et 107.

Trois combustions dans la bombe calorimétrique :

	I.		II.		III.	
p	0gr,9615		0,9313		0,9490	
$\Sigma\mu$	2399,0		2399,0		2399,0	
Δt	2°,408		2,336		2,379	
Q′ (brute)	5776cal,8		5604,1		5707,2	
Fer	22,4	43cal,2	22,4	42cal,4	22,4	42cal,4
Acide az. (dosé)	20,8		20,0		20,0	
Q	5733,6		5561,7		5664,8	
Pour 1gr, à v. c.	5963cal,2		5972,0		5969,2	

Moyenne pour 1gr à volume constant... 5968cal,1

Soit pour 1 molécule :

$C^6H^7AzO^2$ crist. + O^{17} = $3C^2O^4 + 7HO$ liq. + Az .... { +436Cal,6 à v. c. / +436Cal,0 à p. c. }

Formation par les éléments :

$C^6 + H^7 + Az + O^2 = C^6H^7AzO^2$ crist. +88cal,4

Chaleur de dissolution.

Deux expériences, faites avec 4gr,861 et 5gr,560 de propionamide, traités par 250cc d'eau, à 14°,6, ont fourni, pour 1 molécule :

—0Cal,97 et —0Cal,97.

Moyenne, pour 200 H^2O^2......... —0Cal,97

La chaleur de combustion du propionamide surpasse de 148Cal celle de l'acétamide.

III. — Benzamide : $C^{14}H^7AzO^2$ = 121gr.

Beaux cristaux, fusibles à 128°. Insoluble dans l'eau. Sur 100 parties :

Azote trouvé	11,1
Calculé	11,5

Chaleur de combustion. 3 expériences :

	I.		II.		III.	
p	$0^{gr},7255$		0,7644		0,5821	
$\Sigma\mu$	2399,7		2397,7		2397,7	
Δt	$2^{\circ},143$		2,265		1,714	
Q′ (brute)	5142,6		5435,3		4113,1	
Fer	22,4	$33^{cal},1$	22,4	$33^{cal},5$	22,4	$30^{cal},8$
Acide az. (dosé)	10,7		11,1		8,4	
Q	5109,5		5401,8		4082,3	
Pour 1^{gr} à v. c.	7042,7		7066,7		7013,1	

Moyenne pour 1^{gr} à volume constant .... $7041^{cal},8$

Pour 1 molécule :

$C^{14}H^{7}AzO^{2}$ crist. + O^{33} = $7C^{2}O^{4}$ + $7HO$ liq. + Az .... $+851^{Cal},9$ à v. c. ; $+852^{Cal},3$ à p. c.

Chaleur de formation par les éléments :

$C^{14} + H^{7} + Az + O^{2} = C^{14}H^{7}AzO^{2}$ crist. : $+49^{Cal},3$.

D'où l'on tire :

$C^{14}H^{6}O^{4}$ crist. + AzH^{3} gaz = $C^{14}H^{7}AzO^{2}$ crist. + $H^{2}O^{2}$ gaz... $-0^{Cal},5$

$C^{14}H^{6}O^{4}$, AzH^{3} crist. = $C^{14}H^{7}AzO^{2}$ crist. + $H^{2}O^{2}$ crist... $-5^{Cal},1$

IV. — Succinimide : $C^{8}H^{5}AzO^{4} = 99^{gr}$.

L'analyse a donné, pour 100 parties de l'hydrate

$C^{8}H^{5}AzO^{4}, H^{2}O^{2}$:

Az trouvé 11,91
Théorie 11,97

Deux combustions du corps déshydraté, dans la bombe calorimétrique :

	I.		II.	
p	$0^{gr},9861$		$1^{gr},1055$	
$\Sigma\mu$	2399,6		2399,6	
Δt	$1^{\circ},834$		$2^{\circ},066$	
Q′ (brute)	4400,9		4957,6	
Fer	22,4	$36^{cal},7$	22,4	$38^{cal},6$
Acide az. (dosé)	14,3		16,2	

Q...............	$4364^{cal},2$	$4919,0$
Pour 1^{gr} à v. c....	$4425^{cal},7$	$4449,5$

Moyenne pour 1^{gr} à volume constant... $4437^{cal},6$

Chaleur de combustion pour 1 molécule :

$C^8H^5AzO^4$ crist. + O^{17} = $4C^2O^4 + 5HO$ liq. + Az................ $+ 439^{Cal},3$ à v.c. ; $+ 439^{Cal},2$ à p.c.

Chaleur de formation par les éléments :

$C^8 + H^5 + Az + O^4 = C^8H^5AzO^4$ cristallisé..... $+ 110^{Cal},5$

Par l'acide et l'ammoniaque :

$C^8H^6O^4$ (acide succinique) crist. + AzH^3 gaz = $C^8H^5AzO^4$ crist. + $2H^2O^2$ solide............ $-0^{Cal},3$.

On voit par là que la formation des amides est une décomposition ordinaire, accompagnée d'ailleurs par une dissociation, c'est-à-dire par des phénomènes d'équilibre; car l'eau que la chaleur élimine aux dépens du sel ammoniacal possède, en sens inverse, la propriété de décomposer les amides, en régénérant le même sel ammoniacal.

La formation des amides est exactement parallèle sous ce rapport avec la formation des éthers.

Ceux-ci, en effet, sont produits aussi d'ordinaire avec absorption de chaleur; or leur formation est souvent, sinon même toujours, précédée par celle d'une simple combinaison d'acide et d'alcool, laquelle est analogue à un sel ammoniacal, et produite de même, par simple addition et avec un faible dégagement de chaleur : c'est la dissociation de cette combinaison, avec élimination d'eau, qui forme les éthers (ce Recueil, 5e série, t. IX, p. 347); de même que la dissociation des sels ammoniacaux, avec élimination d'eau, forme les amides. Les lois des deux formations sont les mêmes et les éthers, aussi bien que les amides, sont plus stables que les composés dont ils dérivent.

V. — Acétanilide : $C^{16}H^9AzO^2 = 135^{gr}$.

L'analyse de ce corps a donné, pour 100 parties :

		Théorie.
C.............	71,0	71,1
H.............	6,7	6,7

Deux combustions :

	I.		II.	
p..................	$0^{gr},7348$		$0^{gr},7536$	
$\Sigma\mu$..................	2399,6		2399,6	
Δt..................	$2^{\circ},320$		$2^{\circ},377$	
Q'(brute)..........	$5567^{cal},1$		5703,8	
Fer..................	22,4	$34^{cal},2$	22,4	$33^{cal},6$
Acide azotique (dosé)	11,8		11,2	
Q..................	5532,9		5670,2	
Pour 1^{gr} à v. c.......	$7529^{cal},8$		7524,2	

Moyenne pour 1^{gr} à volume constant... $7527^{cal},0$

Pour 1 molécule :

$C^{16}H^9AzO^2$ crist. + O^{39} = $8C^2O^4$ + $9HO$ liq. + Az .... $+1016^{Cal},1$ à v. c. ; $+1016^{Cal},8$ à p. c.

Chaleur de formation par les éléments :

$C^{16} + H^9 + Az + O^2 = C^{16}H^9AzO^2$ cristallisé........ $+52^{Cal},1$

$C^4H^4O^4$ crist. + $C^{12}H^7Az$ gaz. = $C^{16}H^9AzO^2$ crist. + H^2O^2 gaz.. $+14^{Cal},5$; crist. $+25^{Cal},9$

VI. — Benzanilide : $C^{26}H^{11}AzO^2 = 197^{gr}$.

Analyse, sur 100 parties :

	Trouvé.	Calculé.
C.............	78,9	79,2
H.............	5,9	5,6

Deux combustions dans la bombe calorimétrique :

	I.	II.
p..................	$0^{gr},6340$	0,6827
$\Sigma\mu$..................	2399,6	2399,6

	I.		II.	
Δt	$2^{\circ},136$		$2^{\circ},298$	
Q′ (brute)	$5125^{cal},5$		$5514,3$	
Fer	$22,4$	$32^{cal},4$	$22,4$	$32^{cal},4$
Acide azotique (dosé)	$10,0$		$10,0$	
Q	$5093^{Cal},1$		$5481,9$	
Pour 1^{gr} à v. c.	$8033^{Cal},3$		$8029^{Cal},7$	

Moyenne pour 1^{gr} à volume constant.... $8031^{cal},5$

Chaleur de combustion moléculaire :

$C^{26}H^{11}AzO^2$ crist. + O^{61} = $13\,C^2O^4 + 11\,HO$ liq. + Az .... $\left\{\begin{array}{l} +1582^{Cal},2 \text{ à v. c.} \\ +1583^{Cal},7 \text{ à p. c.}\end{array}\right.$

Chaleur de formation par les éléments :

$C^{26} + H^{11} + Az + O^2 = C^{26}H^{11}AzO^2$ cristallisé....... $+22^{Cal},1$

$C^{14}H^6O^4$ crist. + $C^{12}H^7Az$ gaz = $C^{26}H^{11}AzO^2$ crist. + H^2O^2 $\left\{\begin{array}{l} \text{gaz...} \; +9^{Cal},2 \\ \text{solide.} \; +20^{Cal},6\end{array}\right.$

Ce nombre resterait à peu près le même si l'on calculait la formation du benzanilide et de l'eau solide depuis le système obtenu en unissant par fusion l'acide benzoïque et l'aniline (*voir* ce Recueil, t. XXI, p. 371); mais un pareil système ne saurait être assimilé à un benzoate d'aniline véritable.

En résumé, la formation des anilides, depuis l'acide solide et la base gazeuse, dégage notablement plus de chaleur que celle des amides correspondants : circonstance corrélative d'une plus grande stabilité opposée à l'action décomposante de l'eau. Cette stabilité plus marquée résulte aussi d'une autre cause agissant dans le même sens, je veux dire la faible chaleur de formation des sels d'aniline; laquelle tend dès lors à se régénérer plus péniblement que l'ammoniaque, parce que la formation des sels d'ammoniaque dégage plus de chaleur, c'est-à-dire met en jeu une énergie plus grande.

CHALEUR DE COMBUSTION DES PRINCIPAUX COMPOSÉS AZOTÉS CONTENUS DANS LES ÊTRES VIVANTS ET SON ROLE DANS LA PRODUCTION DE LA CHALEUR ANIMALE;

Par MM. BERTHELOT et ANDRÉ.

Les principes azotés forment la masse dominante des tissus animaux et ils jouent dans le développement des végétaux un rôle essentiel. Leur importance en Chimie physiologique, et spécialement pour la production de la chaleur animale, ne saurait être exagérée : c'est ce qui nous a engagés à en mesurer la chaleur de combustion dans la bombe calorimétrique. L'opération est prompte, facile, précise, comme d'ordinaire. Mais la comparaison des résultats demande quelque précaution, parce qu'elle ne saurait être rapportée à des formules moléculaires certaines, celles des matières albuminoïdes étant fort élevées et controversées. De là la nécessité de s'en tenir aux mesures relatives à l'unité de poids, sans remonter jusqu'à des poids moléculaires douteux; nécessité d'autant plus imposée qu'il s'agit de principes fixes et incristallisables, dont la pureté absolue ne saurait être garantie au même degré que celle des corps définis volatils ou cristallisés. Il y a plus : l'état d'hydratation, et par suite la richesse même en carbone et autres éléments, varie de plusieurs centièmes, suivant la température à laquelle les albuminoïdes ont été desséchés. C'est pourquoi nous avons cru utile de rapporter toutes nos chaleurs de combustion, non seulement à 1^{gr} de matière, mais aussi à 1^{gr} de carbone; la proportion de cet élément donnant lieu à des comparaisons plus assurées.

Les chaleurs de formation depuis les éléments sont aisées à calculer lorsqu'on connaît les chaleurs de combustion, et elles peuvent être évaluées soit pour l'unité de poids de la matière, soit pour l'unité de poids de l'un des

éléments, tel que le carbone ou l'azote, soit pour les poids moléculaires. Mais elles sont influencées à un tel degré par les moindres impuretés, que leur évaluation exacte dans l'état présent de la Science ne nous a pas paru comporter beaucoup d'intérêt.

Quant à l'emploi des chaleurs de combustion dans le calcul de la chaleur animale, il est subordonné, comme nous l'avons dit, à la nature des produits éliminés par l'économie et spécialement à la forme sous laquelle l'azote est rejeté au dehors : nous avons donné ce calcul pour le cas le plus général, celui où l'azote part sous forme d'urée, en rapportant comme ci-dessus les résultats tant à l'unité de poids de la matière alimentaire qu'à l'unité de poids du carbone qu'elle renferme.

Exposons les résultats observés avec les seize matières azotées ou principes immédiats qui suivent :

Albumine d'œuf,	Jaune d'œuf,
Fibrine du sang,	Fibrine végétale,
Chair musculaire,	Gluten,
Hémoglobine,	Colle de poisson,
Caséine du lait,	Fibroïne,
Osséine,	Laine,
Chondrine,	Chitine,
Vitelline,	Tunicine.

Nous avons préparé nous-mêmes douze de ces matières; quatre nous ont été données fort obligeamment par M. Schützenberger, qui les avait préparées en vue de ses recherches classiques sur les albuminoïdes.

Pour chacune nous donnerons en général :

Le procédé de préparation ;

L'analyse, chose indispensable pour des substances de ce genre, dont l'état d'hydratation varie suivant le procédé de préparation et le mode de dessiccation ;

La chaleur de combustion rapportée, d'une part, à 1^{gr} de matière et, d'autre part, à un poids de matière contenant 1^{gr} de carbone : ce qui fournit un procédé de compa-

raison plus assuré et indépendant de toute supposition sur l'état d'hydratation.

Cette combustion est d'ailleurs totale dans nos expériences, c'est-à-dire que non seulement le carbone est à l'état d'acide carbonique et l'hydrogène à l'état d'eau; mais le soufre est changé en acide sulfurique étendu et le phosphore en acide phosphorique, ainsi qu'il a été spécialement vérifié pour ce genre de combustion. Nous reviendrons sur ce point.

Enfin, on a rapporté les combustions à volume constant et à pression constante par un procédé de calcul certain, et indépendant de toute formule hypothétique, ainsi qu'il sera exposé en parlant de l'albumine. On donnera aussi le calcul des chaleurs de combustion, en supposant l'azote éliminé à l'état d'urée, comme il arrive pour la majeure partie du poids de cet élément dans l'économie humaine : ce qui fournit des données plus voisines de celles qui déterminent la production réelle de la chaleur animale dans les conditions physiologiques.

Entrons dans le détail.

I. — Albumine.

Nous avons opéré sur de l'albumine d'œuf coagulée et desséchée à 100°, préparée et purifiée par M. Schützenberger.

Voici les résultats que nous a fournis l'analyse de ce produit en centièmes :

				Moyenne.
C.........	51,51	»	51,82	51,77
H.........	6,91	»	7,15	7,03
Az........	15,43 [1]	»	»	15,43
S [2]......	1,67	1,59	1,59	1,62
O.........	»	»	»	24,15
				100,00

Cendres en plus......... 1,01

[1] Par la chaux sodée.

[2] Dosé dans la bombe, c'est-à-dire après combustion par l'oxygène comprimé à 25 atmosphères.

La richesse en carbone de l'albumine analysée par les différents auteurs varie et s'élève jusqu'à 54 centièmes, mais dans des échantillons desséchés à 140°. L'hydrogène et l'azote concordent sensiblement. De même, le soufre dosé par les anciennes méthodes (de 1,9 à 1,6 suivant les auteurs).

Voici les combustions opérées dans la bombe calorimétrique, sur l'échantillon ci-dessus. Les poids sont rapportés à la matière privée de cendres :

	I.		II.		III.		IV.	
p	$0^{gr},9833$		0,8718		0,9138		0,9473	
$\Sigma\mu$	2399,3		2399,3		2399,3		2399,3	
Δt	2°,347		2,115		2,182		2,231	
Q'	$5631^{cal},16$		5074,52		5235,27		5352,84	
Fer	22,4	$42^{cal},3$	22,4	$40^{cal},0$	22,4	$40^{cal},9$	22,4	$41^{cal},5$
Ac. az. (dosé) (1)	19,9		17,6		18,5		19,1	
Q	5588,86		5034,52		5194,37		5311,34	
Pour 1^{gr} à v. c	$5683^{cal},7$		$5774^{cal},6$		5684,3		5606,8	

Moyenne pour 1^{gr} à volume constant...... $5687^{cal},4$.

Ce chiffre se rapporte à 1 gramme, brûlé à volume constant, vers 9°, le soufre étant changé en acide sulfurique étendu.

Il est facile de le rapporter à pression constante, sans faire intervenir aucune formule hypothétique.

En effet, $24^{gr},15$ d'oxygène contenu dans l'albumine employée suffisent à brûler $4^{gr},02$ d'hydrogène. Le surplus de la combustion est effectué par l'oxygène libre;

(1) L'acide azotique a été calculé en retranchant du titre acide de l'eau condensée dans la bombe (après lavage de celle-ci) celui qui répond à l'acide sulfurique dosé à l'état de sulfate de baryte. Dans la combustion (IV), on a vérifié cette évaluation en dosant directement l'acide azotique sous forme de bioxyde d'azote dans la moitié des liqueurs : ce qui a donné un résultat tout à fait concordant.

celui qui brûle le carbone [1] n'entre pas en compte, car il fournit sensiblement un volume d'acide carbonique égal au sien : ce qui ne change pas la pression.

Reste dès lors à tenir compte de l'oxygène qui disparaît en formant d'une part de l'eau, aux dépens de l'excès d'hydrogène, et d'autre part de l'acide sulfurique étendu, aux dépens du soufre. Cela fait, pour $4^{gr},01$ d'hydrogène, $32^{gr},04$ d'oxygène, ou une molécule sensiblement : ce qui répond à $0^{cal},56$ à 9°; plus, pour $1^{gr},62$ de soufre, $2^{gr},43$ d'oxygène ou $\frac{3}{40}$ de molécule sensiblement : ce qui répond à $0^{cal},04$; en tout $+0^{cal},60$.

Mais l'azote qui devient libre dans la combustion produit un effet inverse : soit pour $15^{gr},4$ ou $\frac{55}{100}$ de molécule : $0^{cal},31$.

L'effet total répond donc en définitive à $0^{cal},29$, pour $0^{gr},100$ d'albumine brûlée; soit pour 1^{gr} : $2^{cal},9$.

La chaleur de combustion à pression constante pour l'unité de poids de la matière employée est dès lors : $5690^{cal},6$.

On voit combien cette correction est petite, et comprise dans la limite des erreurs d'expérience : elle est d'ailleurs à très peu près la même pour les autres principes albuminoïdes et elle tend à devenir nulle pour les principes tels que la chitine, dont la composition se rapproche des hydrates de carbone.

Pour un poids d'albumine contenant 1^{gr} de carbone, la chaleur de combustion sera, en définitive :

$$10991^{cal} \text{ à pression constante.}$$

Cela ferait : pour le poids moléculaire correspondant à la formule $C^{72}H^{112}Az^{18}SO^{22}$ de Lieberkühn : 9497^{Cal};

---

[1] Il en serait autrement avec une matière contenant trop peu d'hydrogène pour utiliser tout l'oxygène; mais le calcul, quoique un peu différent, est également aisé à réaliser d'après les mêmes principes.

ou bien pour l'une des formules de M. Schützenberger :

$$C^{240}H^{387}Az^{65}S^{3}O^{75} : 32546^{Cal}.$$

Chaleur de formation par les éléments, depuis le carbone-diamant, etc. : il est facile de la déduire des chiffres ci-dessus. On obtient, tout calcul fait :

874^{cal} pour 1^{gr} d'albumine,

Et 1689^{cal} pour le poids d'albumine qui renferme 1^{gr} de carbone.

Soit, pour la formule de Lieberkühn : 1460^{Cal},

Et pour celle de M. Schützenberger : 4866^{Cal}; sous les réserves signalées plus haut.

C'est surtout pour l'étude des dédoublements successifs, opérés par la méthode de M. Schützenberger, que les derniers chiffres pourront avoir de l'intérêt.

Combustion avec formation d'urée. — L'azote étant éliminé sous forme d'urée, la chaleur de combustion, rapportée à 1^{gr} d'albumine, diminue de 833^{cal};

Ce qui la réduit à 4857^{cal}, à pression constante.

Si on la rapporte au poids d'albumine qui contient 1^{gr} de carbone, elle diminue de 1610^{cal};

Ce qui la réduit à 9381^{cal}.

L'élimination de l'azote de l'albumine sous forme d'urée fait donc perdre près de 15 centièmes, ou 1 septième environ de la chaleur de combustion totale de cette substance.

La perte dépasserait 20 centièmes, si l'azote était éliminé sous forme d'acide urique.

II. — Fibrine du sang.

Nous avons opéré sur la fibrine du sang de veau, recueillie à l'abattoir et apportée aussitôt au Laboratoire du Collège de France. On l'a lavée et malaxée avec de l'eau, jusqu'à ce que celle-ci passât incolore, c'est-à-dire jusqu'à

élimination totale du sang interposé. On l'a séchée alors vers 100°, au bain-marie; puis on l'a épluchée à la main, pour la débarrasser de diverses impuretés, mélangées mécaniquement. On l'a alors épuisée par l'éther, de façon à éliminer la graisse; puis on l'a séchee à 115°. Dans cet état, elle s'est laissé pulvériser; puis on l'a desséchée de nouveau, à la même température.

Voici la composition de l'échantillon qui avait subi ces traitements :

			Moyenne.
C..........	51,17	51,10	51,13
H..........	6,88	6,93	6,90
Az.........	17,57 (1)	17,43	17,50
S (2).......	1,19		1,19
O..........			23,28
			100,00

Cendres en plus... 1,23.

Trois combustions dans la bombe calorimétrique (les cendres étant déduites des poids donnés ci-dessous) :

	I.		II.		III.	
p..............	1gr,0917		0,9757		1,0779	
$\Sigma\mu$............	2399,5		2399,5		2399,5	
Δt.............	2°,524		2,262		2,515	
Q'............	6056,34		5427,67		6034,74	
Fer.............	22,4	4cal,35	22,4	41cal,2	22,4	42cal,7
Acide az. dosé ..	21,1 (3)		18,8		19,7	
Q..............	6012cal,84		5386,47		5992,04	
Pour 1gr à v. c...	5507cal,7		5520,6		5558,9	

Moyenne... { 5529cal,1 à volume constant. / 5532cal,4 à pression constante.

pour 1gr de fibrine.

---

(1) Dosé en volume; procédé Dumas.

(2) Dosé dans la bombe, sous forme d'acide sulfurique.

(3) Dosé par la différence du titre acide, comme plus haut.

Dans la combustion (II), on a en outre dosé spécialement l'acide

Pour le poids de fibrine qui contient 1^{gr} de carbone : 10820^{cal} à pression constante.

Chaleur de formation par les éléments. — Pour 1^{gr} de fibrine : 918^{cal}.

Pour le poids de fibrine contenant 1^{gr} de carbone : 1796^{cal}.

Combustion avec formation d'urée. — La perte en chaleur, pour 1^{gr} de fibrine, est de : 946^{cal}; ce qui réduit la chaleur de combustion à 4586^{cal}, à pression constante.

Pour le poids de fibrine contenant 1^{gr} de carbone, la chaleur de combustion se réduit à 8970^{cal}.

III. — Chair musculaire.

Viande de bœuf (filet) hachée, lavée à l'alcool, puis à l'éther, séchée, pulvérisée, séchée à 115°.

Composition de l'échantillon, sur 100 parties :

				Moyenne.
C..........	53,74	53,68		53,71
H..........	7,30	7,47		7,38
Az.........	18,19 (1)			18,19
S..........	1,09 (2)	1,19 (2)	1,26 (3)	1,18
P..........	0,67 (3)	0,62		0,65
O..........				18,89
				100,0

Cendres en plus... 2,45

azotique sous forme de bioxyde d'azote : le résultat ($0^{gr},0712\,AzO^5$) a été concordant avec le dosage indirect.

(1) En volume.

(2) Combustion dans la bombe.

(3) Détermination au moyen du carbonate de soude et de l'oxygène (ce Recueil, 6e série, t. XV, p. 121).

Trois combustions dans la bombe calorimétrique :

	I.		II.		III.	
p..............	$1^{gr},1142$		$1^{gr},2351$		$1^{gr},2589$	
$\Sigma\mu$............	2399,5		2399,5		2399,5	
Δt..............	$2^{o},676$		$2^{o},980$		$3^{o},016$	
Q'..............	6421,06		7150,5		7236,89	
Fer.............	22,4	$44^{cal},5$	22,4	$46^{cal},9$	22,4	$47^{cal},4$
Acide az. dosé...	22,1 (1)		24,5		25,0	
Q..............	6376,6		7103,6		7189,5	
Pour 1^{gr} à v. c...	$5722^{cal},9$		5751,4		5710,9	

Moyenne... $5728^{cal},4$ à volume constant.
$5731^{cal},4$ à pression constante.

pour 1^{gr} de chair musculaire.

Pour le poids de chair qui contient 1^{gr} de carbone : 10671^{cal}, à pression constante.

Chaleur de formation par les éléments. — Pour 1^{gr} de chair : 1137^{cal}.

Pour le poids de chair contenant 1^{gr} de carbone : 2117^{cal}.

Combustion avec formation d'urée. — Perte en chaleur pour 1^{gr} de chair : 982^{cal}; ce qui réduit la chaleur de combustion, à pression constante, à 4749^{cal}.

Pour le poids de chair contenant 1^{gr} de carbone, perte en chaleur : 1830^{cal};

Et chaleur de combustion correspondante : 8841^{cal}.

IV. — Hémoglobine du cheval (2).

Séchée à 115°. *Composition* de l'échantillon :

	Trouvé.		Moyenne.
C..........	55,54	55,44	55,48
H..........	7,18	7,42	7,30
Az(3).......	17,64	»	17,64

(1) Déterminé directement dans l'expérience III : $0^{gr},0945$ AzO^5. On a admis dans les deux autres que le poids de l'acide azotique était proportionnel à la différence entre le titre acide et celui de l'acide sulfurique.

(2) Donnée par M. Bouchardat.

(3) En volume.

	Trouvé.		Moyenne.
S(1).........	1,11	»	1,11
P(2).........	0,82	»	0,82
O...........	»	»	17,62

Cendres insensibles.

Trois combustions :

	I.		II.		III.	
p................	$1^{gr},0776$		$0^{gr},9325$		$1^{gr},0957$	
$\Sigma\mu$................	2399,5		2399,5		2399,5	
Δt................	2°,672		2°,310		2°,722	
Q'................	$6411^{cal},46$		5547,56		6531,44	
Fer.............	22,4	$45^{cal},4$	22,4	$42^{cal},4$	22,4	$45^{cal},8$
Acide az. dosé (3)..	23,0		20		23,4	
Q................	$6366^{cal},1$		5505,2		6485,6	
Pour 1^{gr} à v. c.....	$5907^{cal},6$		5903,4		5919,1	

Moyenne... { 5910^{cal} à volume constant.
{ $5914^{cal},8$ à pression constante.

pour 1^{gr} d'hémoglobine.

Rapportée à 1^{gr} de carbone : $10\,617^{cal}$ à pression const.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1^{gr} d'hémoglobine, 1066^{cal}.

Rapportée à 1^{gr} de carbone : $1931^{cal},4$.

Combustion avec formation d'urée : pour 1^{gr} d'hémoglobine (en moins 951) 4964^{cal} à pression constante.

Pour 1^{gr} de carbone, etc. (en moins 1715) 8902^{cal}.

V. — Caséine du lait (4).

Séchée à 110°-115°. *Composition* de l'échantillon :

					Moyenne.
C........	50,83	»	50,79	»	50,81
H.......	6,92	»	7,07	»	7,00

(1) Par le carbonate de soude et l'oxygène.

(2) Dosé dans la bombe.

(3) Dosé directement dans l'expérience II : $0^{gr},0756$ AzO^5. Calculé comme proportionnel (*voir* p. 33) dans les deux autres.

(4) Donnée par M. Schützenberger.

					Moyenne.
Az (1)...	15,37	»	»	»	15,37
S........	1,58	1,62	1,61 (2)	1,70 (3)	1,63
P........	1,18 (4)	»	»	»	1,18
O........	»	»	»	»	24,01

Cendres en plus....... 0,64

Quatre combustions dans la bombe calorimétrique :

	I.	II.	III.	IV
p...............	$0^{gr},8189$	0,8414	0,8726	0,8545
$\Sigma\mu$...............	2399,3	2399,3	2399,3	2399,3
Δt...............	$1^\circ,925$	$2^\circ,009$	$2^\circ,072$	$2^\circ,009$
Q'...............	4618,65	4820,19	4971,35	4820,19
Fer...............	22,4 } $41^{cal},8$	22,4 } $42^{cal},6$	22,4 } $43^{cal},1$	22,4 } $42^{cal},7$
Acide az. dosé (5).	19,4	20,2	20,7	20,3
Q...............	4576,85	4777,59	4928,25	4777,49
Pour 1^{gr} à v. c.....	$5589^{cal},0$	5678,1	5647,7	5530,9

Moyenne... { $5626^{cal},4$ à volume constant.
{ $5629^{cal},2$ à pression constante.

pour 1^{gr} de caséine.

Rapportée à 1^{gr} de carbone, etc. : $11\,080^{cal}$ à p. c.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1^{gr} de caséine : $927^{cal},5$.

Rapportée à 1^{gr} de carbone : 1825^{cal}.

Combustion avec formation d'urée : pour 1^{gr} de caséine (830 en moins) : 4799^{cal}, à pression constante.

Pour 1^{gr} de carbone, etc. (en moins 1600) : 9580^{cal}.

VI. — Osséine (6).

Séchée à 115°. *Composition* de l'échantillon :

(1) Par la chaux sodée.
(2) Ces trois dosages ont été effectués dans la bombe.
(3) Par le carbonate de soude et l'oxygène.
(4) Même procédé.
(5) L'acide azotique a été dosé directement dans l'expérience IV : $AzO^5 = 0^{gr},0768$. Calculé par proportionnalité pour les autres.
(6) Donnée par M. Schützenberger. Purifiée par l'éther.

			Moyenne.
C	50,16	50,05	50,10
H	6,99	7,03	7,01
Az	17,91 (¹)	»	17,91
S (²)	0,38	0,38	0,38
O	»	»	24,60

Cendres en plus..... 0,29

Trois combustions :

	I.		II.		III.	
p	$0^{gr},8274$		$0^{gr},7855$		$0^{gr},9069$	
$\Sigma\mu$	2399,3		2399,3		2399,3	
Δt	$1^{\circ},878$		$1^{\circ},791$		$2^{\circ},060$	
Q′	$4505^{cal},89$		4297,15		4942,56	
Fer	22,4	$37^{cal},5$	22,4	$36^{cal},8$	22,4	$39^{cal},0$
Acide az. dosé (³)	15,1		14,4		16,6	
Q	4468,39		4260,35		4903,56	
Pour 1^{gr} à v. c.	$5400^{cal},5$		5423,7		5406,9	

Moyenne........ $5410^{cal},4$ à volume constant.
» .... 5414^{cal} à pression constante.

pour 1^{gr} d'osséine.

Rapportée à 1^{gr} de carbone, etc. : $10\,806^{cal}$ à p. c.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1^{gr} d'osséine, 954^{cal}.

Rapportée à 1^{gr} de carbone : 1904^{cal}.

Combustion avec formation d'urée : pour 1^{gr} d'osséine (perte 970) : 4544^{cal}, à pression constante.

Pour 1^{gr} de carbone, etc. (perte 1930) : 8976^{cal}.

VII. — Chondrine de veau.

Cartilages costaux du veau, finement découpés et mis à bouillir avec de l'eau pendant une heure environ. Décantation. Le résidu mis de nouveau à bouillir, etc. Opérations répétées six à sept fois pour 500^{gr} de cartilages. Toutes les eaux évaporées au bain-marie. Le résidu se prend en masse.

(¹) Par la chaux sodée.

(²) Dosé dans la bombe.

(³) Dosé directement dans l'expérience III : $0^{gr},0630$ AzO^5.

Division de la masse et séchage au bain-marie, jusqu'à ce que la matière prenne un aspect corné et dur. Cette matière a été broyée, puis traitée par l'alcool et l'éther, enfin séchée à 115°.

Composition de l'échantillon (séché à 115°) :

							Moyenne.
C.....	52,01	51,50	50,46	50,66	50,58	50,13	50,89
H.....	7,09	7,22	7,33	7,11	6,98	7,12	7,14
Az (1).	15,60	»	»	»	»	»	»
S (2)...	1,97	2,02	»	»	»	»	2,00
P (3)...	0,49	0,42	»	»	»	»	0,45
O.....	»	»	»	»	»	»	23,93

Cendres en plus..... 6,35

Trois combustions dans la bombe calorimétrique.

	I.		II.		III.	
p...............	$1^{gr},0731$		$1^{gr},3885$		$0^{gr},9399$	
$\Sigma\mu$...............	2399,5		2399,5		2399,5	
$\Delta' t$...............	2°,370		3°,082		2°,081	
Q'...............	5763,60		7472,04		5055,75	
Fer...............	22,4	$37^{cal},9$	22,4	$42^{cal},4$	22,4	$36^{cal},0$
Acide az. dosé (4).	15,5		20		13,6	
Q...............	5725,7		7429,6		5019,7	
Pour 1^{gr} à v. c.....	5335,6		5350,8		5340,7	

Moyenne........ { $5342^{cal},4$ à volume constant. / $5345^{cal},8$ à pression constante.

pour 1^{gr} de chondrine.

Rapportée à 1^{gr} de carbone, etc. : 10544^{cal}, à p. c.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1^{gr} de chondrine, 1226^{cal}.

Rapportée à 1^{gr} de carbone : 2409^{cal}.

Combustion avec formation d'urée : pour 1^{gr} de chondrine (perte 840) 4506^{cal}, à pression constante.

Pour 1^{gr} de carbone, etc. (perte 1620) 8924^{cal}.

---

(1) Procédé Dumas.

(2) Carbonate de soude et oxygène.

(3) *Idem.*

(4) Dosé directement dans l'expérience II : $0^{gr},0759$ AzO^5.

VIII. — Vitelline.

Le jaune d'œuf coagulé par la chaleur, divisé, séché dans le vide (*voir* plus loin), a été traité par l'alcool froid, jusqu'à ce que ce liquide ne se colorât plus, puis ensuite par l'éther, jusqu'à disparition de la matière grasse. Séché dans le vide à la température ordinaire.

Voici la *composition* de l'échantillon (séché dans le vide, à froid) :

			Moyenne.
C	52,01	51,60	51,80
H	7,61	7,50	7,55
Az (1)	15,47	»	15,47
S (2)	1,26	1,25 (3)	1,25
P (4)	1,66	»	1,66
O	»	»	22,27

Cendres en plus....... 4,40

Ces cendres ont été indiquées comme négligeables dans le résumé des *Comptes rendus*, par suite d'une erreur de copiste ; remarque qui s'applique aussi au jaune d'œuf.

Trois combustions dans la bombe calorimétrique :

	I.		II.		III.	
p	$1^{gr},0971$		1,0494		1,0167	
$\Sigma\mu$	2399,5		2399,5		2399,5	
Δt	2°,659		2,542		2,467	
Q'	6380,27		6099,53		5919,57	
Fer	22,4	$38^{cal},6$	22,4	$38^{cal},0$	22,4	$37^{cal},5$
Acide azot. (dosé)	16,2		15,6		15,1	
Q	6341,7		6061,5		5882,1	
Pour 1^{gr} à v. c.	$5780^{cal},4$		5776,1		5785,4	

Moyenne............ { $5780^{cal},6$ à volume constant. / $5784^{cal},1$ à pression constante.

pour 1^{gr} de vitelline.

---

(1) En volume.

(2) Dans la bombe.

(3) Carbonate de soude et oxygène.

(4) *Idem.*

Rapportée à 1^{gr} de carbone, etc. : $11\,166^{cal}$ à p. c.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1^{gr} de vitelline, 1055^{cal}.

Rapportée à 1^{gr} de carbone : 2037^{cal}.

Combustion avec formation d'urée : pour 1^{gr} de vitelline (perte 830) 4954^{cal}, à pression constante.

Pour 1^{gr} de carbone, etc. (perte 1870), 8576^{cal}.

IX. — Jaune d'œuf.

Nous avons cru utile de joindre à la détermination précédente celle du jaune d'œuf brut, coagulé par la chaleur, puis divisé et séché à froid dans le vide pendant plusieurs jours, en divisant chaque jour la matière.

L'importance de cette substance, au point de vue de la nutrition de l'embryon, est toute particulière.

Composition de l'échantillon; sans aucun autre traitement (c'est-à-dire avec les matières grasses) :

				Moyenne.
C.......	67,14	67,93	67,16	67,41
H........	10,37	10,14	10,10	10,20
Az (1)....	7,65	»	»	7,65
S (2).....	0,47	0,30(3)	»	0,39
P (4).....	1,82	»	»	1,82
O........	»	»	»	12,53
	Cendres en plus.......		2,64	

Trois combustions dans la bombe calorimétrique :

	I.		II.		III.	
p...............	$1^{gr},0460$		0,9653		1,1272	
$\Sigma\mu$...............	2399,5		2399,5		2399,5	
Δt...............	$3^{\circ},547$		3,273		3,841	
Q'...............	8511,03		7853,56		9216,48	
Fer..............	22,4	$38^{cal},9$	22,4	$37^{cal},6$	22,4	$40^{cal},2$
Acide az. dosé (5).	16,5		15,2		17,8	

(1) En volume.

(2) Dans la bombe.

(3) Carbonate de soude et oxygène.

(4) *Idem.*

(5) Dosé directement dans l'expérience III : $0^{gr},0675$ AzO^5.

	I.	II.	III.
Q................	8472,1	7816,0	9176,3
Pour 1gr à v. c....	8099cal,5	8096,9	8140,7

Moyenne............ { 8112cal,4 à volume constant. / 8124cal,2 à pression constante.

pour 1gr de jaune d'œuf.

Rapportée à 1gr de carbone, etc. 12052cal, à press. const.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1gr de jaune d'œuf, 828cal.

Rapportée à 1gr de carbone : 1228cal.

Combustion avec formation d'urée : pour 1gr de jaune d'œuf (perte 420), 7704cal, à pression constante.

Pour 1gr de carbone, etc. (perte 620) : 11632cal.

Ces chiffres sont beaucoup plus forts que ceux de la vitelline, à cause de la présence des corps gras. Au contraire, la chaleur de formation par les éléments est plus faible, pour la même raison.

X. — Fibrine végétale.

Une portion du gluten de l'échantillon suivant (XI) a été séchée et concassée, puis traitée par l'alcool bouillant, jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne donnât plus de dépôt, puis traitée par l'éther bouillant. On l'a séchée à froid, pulvérisée et séchée à 115°.

Composition de l'échantillon :

			Moyenne.
C................	53,73	53,69	53,71
H................	7,23	7,39	7,31
Az (1)...........	17,44	17,43	17,43
S (2)............	1,10	0,97 (3)	1,05
P (4)............	0,39	»	0,39
O................	»	»	20,11

Cendres en plus....... 0,28

Cinq combustions dans la bombe calorimétrique :

(1) En volume.
(2) Dans la bombe.
(3) Carbonate de soude et oxygène.
(4) *Idem.*

	I.	II.	III.	IV.	V.
p	0^{gr},9249	1,0293	1,0930	0,9222	0,8965
$\Sigma\mu$	2399,5	2399,5	2399,5	2399,5	2399,5
Δt	2°,254	2,523	2,666	2,280	2,187
Q'	5408,47	6054,12	6397,25	5471,02	5247,86
Fer	22,4	22,4	22,4	22,4	22,4
Acide az. dosé (¹)	12,5	14,0	14,9	12,4	12,2
coton-poudre				11,4	9,75
Total (Fer + Acide az. + coton-poudre)	34^{cal},9	36^{cal},4	37^{cal},3	46^{cal},2	44^{cal},35
Q	5373,6	6017,7	6360,0	5424,8	5203,5
Pour 1^{gr} à v. c.	5809^{cal},8	5846,4	5818,8	5882,5	5804,2

(¹) Dosé directement dans l'expérience III : 0^{gr},0563 AzO^5.

La combustion de cette fibrine a donné lieu à des écarts plus sensibles qu'aucun autre principe albuminoïde; ce qui nous a engagés à faire deux mesures avec le concours d'une petite quantité de coton-poudre, ainsi qu'il vient d'être dit dans le Tableau; mais les résultats sont demeurés du même ordre de grandeur.

Moyenne............ { $5832^{cal},3$ à volume constant. / $5836^{cal},5$ à pression constante. }

pour 1^{gr} de fibrine végétale.

Rapportée à 1^{gr} de carbone: 10807^{cal}, à p. c.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1^{gr} de fibrine végétale, 970^{cal}.

Rapportée à 1^{gr} de carbone : 1806^{cal}.

Combustion avec formation d'urée : pour 1^{gr} de fibrine végétale (perte 950), 4986^{cal}, à pression constante.

Pour 1^{gr} de carbone, etc. (perte 1760), 9047^{cal}.

XI. — Gluten brut.

Retiré de la farine sous un filet d'eau. Puis repris, sous un filet d'eau, trois à quatre fois. Séché à froid, concassé, pulvérisé et séché de nouveau à 115°.

Composition de l'échantillon :

			Moyenne.
C...............	54,98	55,25	55,11
H...............	7,61	7,45	7,53
Az (1)...........	15,53	15,92	15,73
S (2)............	0,90	1,10 (3)	1,00
P (4)............	»	0,33	0,33
O...............	»	»	20,30

Cendres en plus....... 0,21

Quatre combustions :

(1) En volume.
(2) Dans la bombe.
(3) Carbonate de soude et oxygène.
(4) *Idem.*

	I.		II.		III.		IV.	
p	1gr,1321		0,964		0,9447		0,9446	
$\Sigma\mu$	2399,5		2399,5		2399,5		2399,5	
Δt	2,830		2,430		2,386		2,382	
Q′	6790,02		5830,96		5725,37		5715,78	
Fer	22,4	37cal,81	22,4	44cal,3	22,4	57cal,0	22,4	42cal,8
Ac. az. dosé (1)	15,4		3,1		12,8		12,9	
		coton-p.	8,8		21,8		7,5	
Q	6752,2		5786,7		5668,4		5673,0	
Pour 1gr à v. c.	5964,3		6002,7		6000,1		5994,2	

Moyenne .... { 5990,3 à volume constant.
{ 5994,8 à pression constante.

Rapportée à 1gr de carbone, etc. : 10878cal à p. c.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1gr de gluten, 999cal,4.

Rapportée à 1gr de carbone : 1795cal.

Combustion avec formation d'urée : pour 1gr de gluten (perte 750), 5245cal, à pression constante.

Pour 1gr de carbone (perte 1540), 9338cal.

XII. — Colle de poisson de Russie ou Ichtyocolle.

Achetée dans le commerce; traitée par l'éther froid, séchée à 115°.

Composition de l'échantillon :

			Moyenne.
C	48,52	48,55	48,53
H	6,92	6,91	6,91
Az (2)	18,54	18,36	18,45
S (3)	0,57	»	0,57
O	»	»	25,54

Cendres en plus....... 0,74

Trois combustions dans la bombe calorimétrique :

---

(1) Dosé directement dans l'expérience II : 0gr,0497 AzO^5.
(2) Chaux sodée.
(3) Dans la bombe.

	I.	II.	III.
p	$1^{gr},1417$	1,2108	1,1834
$\Sigma\mu$	2399,5	2399,5	2399,5
Δt	2°,516	2,655	2,606
Q'	6037,14	6370,67	6253,10
Fer	22,4 } $43^{cal},6$	22,4 } $44^{cal},9$	22,4 } $44^{cal},4$
A. az. ($0^{gr},0831\ AzO^5$)	21,2	22,5	22,0
Q	5993,7	6325,8	6208,7
Pour 1^{gr}	$5249^{cal},6$	5224,4	5246,4

Moyenne { $5240^{cal},1$ à volume constant. / 5242 à pression constante. }

Rapportée à 1^{gr} de carbone, etc. : 10800^{cal}, à p. c.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1^{gr} d'ichtyocolle, 991^{cal}.

Rapportée à 1^{gr} de carbone : 2026^{cal}.

Combustion avec formation d'urée : pour 1^{gr} d'ichtyocolle (perte 1050), 4192^{cal}.

Pour 1^{gr} de carbone (perte 2160), 8640^{cal}.

XIII — FIBROINE.

Dégraissée à l'éther (1), séchée à 115°.

Composition de l'échantillon :

			Moyenne.
C	48,31	47,87	48,09
H	6,46	6,27	6,37
Az	17,96 (2)	»	17,96
S	0,17 (3)	»	0,17
O	»	»	27,41

Cendres en plus....... 0,35

Trois combustions dans la bombe calorimétrique :

	I.	II.	III.
p	$0^{gr},8593$	0,8070	0,8744
$\Sigma\mu$	2399,5	2399,5	2399,5
Δt	1°,852	1,723	1,872
Q'	4443,87	4134,34	4491,86
Fer	22,4 } $41^{cal},0$	22,4 } $39^{cal},9$	22,4 } $41^{cal},3$
Ac. azotique (dosé)	18,6 ($0^{gr},0662\ AzO^5$)	17,5	18,9

(1) Donnée par M. Schützenberger.
(2) Chaux sodée.
(3) Dans la bombe.

	I.	II.	III.
Q	4402,9	4094,4	4450,6
Pour 1gr à v. c.	5123cal,8	5073,6	5089,8

Moyenne { 5095cal,7 à volume constant. / 5097 à pression constante.

Rapportée à 1gr de carbone : 10599cal à p. c.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1gr de fibroïne, 890cal.

Rapportée à 1gr de carbone : 1848cal.

Combustion avec formation d'urée : pour 1gr de fibroïne (perte 1020), 4077cal.

Pour 1gr de carbone (perte 2120), 8479cal.

XIV. — Laine.

Dégraissée à l'éther; donnée par M. Schützenberger; séchée à 115°.

Composition de l'échantillon :

			Moyenne.
C	49,89	50,43	50,18
H	6,89	6,97	6,93
Az	18,29 (1)	»	18,29
S (2)	3,71	3,59	3,65
P	0,0	»	»
O	»	»	20,97
Cendres en plus		0,64	

Cinq combustions, dont l'une a été perdue.

	I.	II.	III.	IV.
p	0gr,8782	0,9843	1,0006	0,9538
$\Sigma\mu$	2399,5	2399,5	2399,5	2399,5
Δt	2°,049	2,296	2,370	2,198
Q'	4916,64	5509,30	5686,86	5274,14
Fer	22,4 } 3cal,57	22,4 } 3cal,73	22,4 } 37cal,5	22,4 } 36cal,8
Ac. azot. (dosé)	13,3	14,9 (0gr,0653 AzO^5)	15,1	14,4
Q	4880,94	5472,0	5649,36	5237,34
Pour 1gr à v. c.	5557cal,9	5559,2	5648,9	5491,0

Moyenne { 5564cal,2 à volume constant. / 5567,3 à pression constante.

---

(1) En volume.
(2) Dans la bombe.

Rapportée à 1gr de carbone : 11099cal, à p. c.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1gr de laine, 928cal.

Rapportée à 1gr de carbone : 1849cal.

Combustion avec formation d'urée : pour 1gr de laine (perte 1040), 4537cal, à p. c.

Pour 1gr de carbone (perte 2090), 9009cal.

XV. — Chitine.

Carapaces de homards et de crabes lavées à l'eau, bouillies ensuite avec de l'eau, puis épluchées et traitées par HCl dilué, froid d'abord, ensuite bouillant. Traitements répétés trois fois, puis traitement par la soude étendue à chaud. Lavage à l'eau. Dernier traitement par HCl concentré bouillant et lavage à l'eau. Séché à 115°.

Composition de l'échantillon :

			Moyenne.
C	46,76	46,89	46,82
H	6,77	6,75	6,76
Az (1)	7,77	»	»
S (2)	0,15	»	0,15
Cendres en plus		0,30	

Trois combustions dans la bombe calorimétrique :

	I.	II.	III.
p	1gr,3007	1,5751	1,3221
$\Sigma\mu$	2399,5	2399,5	2399,5
Δt	2,546	3,068	2,581
Q′	6109,13	7361,67	6193,11
Fer	22,4 } 39cal,6	22,4 } 43cal,3	22,4 } 35cal,0
Ac. azotique (dosé)	17,2 }	20,9 } (0gr,0663 AzO)5	12,6 }
Q	6069,5	7318,4	6158,1
Pour 1gr à v. c	4666cal,3	4646,2	4654,0

Moyenne.... 4655cal à volume constant et à pression constante.

Rapportée à 1gr de carbone : 9943cal, à v. c. et à p. c.

---

(1) En volume.

(2) Dans la bombe.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1gr de chitine, 1263cal.

Rapportée à 1gr de carbone : 2697cal.

Combustion avec formation d'urée : pour 1gr de chitine (perte 420), 4235cal, à p. c. et à v. c.

Pour 1gr de carbone (perte 900), 9043cal.

XVI. — Tunicine.

Ascidies (1) dont on a pris la tunique. Traitement par l'eau bouillante, puis par HCl concentré, trois à quatre fois; puis par la soude étendue; lavage à l'eau; traitement de nouveau par HCl, lavage à l'eau prolongé, puis découpage en menus morceaux. Derniers traitements par alcool et éther. Séché à 115°.

Composition de l'échantillon :

			Moyenne.
C.............	45,41	45,69	45,55
H.............	6,56	6,65	6,60
Az (2).........	1,88	»	1,88
S (3)...........	0,50	»	0,50
P (4)..........	0,14	»	0,14
Oxygène.......			45,33
Cendres........	4,49 en plus.		

Quatre combustions dans la bombe calorimétrique :

	I.		II.		III.		IV.	
p..............	1gr,3171		1,1821		1,2317		1,3115	
$\Sigma\mu$.............	2399,5		2399,5		2399,5		2399,5	
Δt..............	2°,298		2,074		2,117		2,280	
Q'..............	5514cal,05		4976,56		5079;74		5470,86	
Fer............	22,4	33cal,3	22,4	32cal,2	22,4	32cal;7	22,4	33cal,3
Ac. azotiq. (dosé)	10,9		9,8	(0gr,0389 AzO^5)	10,3		10,9	
Q..............	5481cal,7		4944,4		5047,0		5437,6	
Pour 1gr à v. c...	4161cal,2		4182,5		4097,6		4146,0	

Moyenne.... 4146cal,8 à volume constant et à pression constante.

---

(1) Données obligeamment par M. Marion, professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

(2) En volume.

(3) Oxygène et carbonate de soude.

(4) Dans la bombe.

Ce nombre est peu différent de la cellulose, qui nous a donné 4210^{cal}.

Rapporté à 1^{gr} de carbone : 8978^{cal} à p. c. et à v. c.

Chaleur de formation par les éléments : pour 1^{gr} de tunicine, 1741^{cal}.

Rapportée à 1^{gr} de carbone : 3822^{cal}.

Combustion avec formation d'urée : pour 1^{gr} de tunicine (perte 100), $4046^{cal},8$, à p. c. et à v. c.

Pour 1^{gr} de carbone (perte 220) : 8758^{cal}.

Le Tableau suivant résume nos résultats :

Nom de la matière.	Chaleur de combustion: pour 1^{gr} de matière.	Chaleur de combustion: pour 1^{gr} carbone de la matière.	Pour 1^{gr} carbone de la matière, l'azote étant éliminé sous forme d'urée.	Déficit (dans le cas de l'urée).
Albumine.......	5690	10991	9381	15 cent.
Fibrine du sang.	5532	10820	8970	17 »
Chair musculaire (dégraissée)...	5731	10671	8841	17 »
Hémoglobine....	5915	10617	8902	16 »
Caséine.........	5629	11080	9580	15 »
Osséine.........	5414	10806	8976	17 »
Chondrine	5346	10544	8924	15 »
Vitelline........	5784,1	11166	8596	14 »
Jaune d'œuf.....	8124,2	12052	11632	5 »
Fibrine végétale.	5836,5	10807	9047	16 »
Gluten brut.....	5994,8	10878	9338	14 »
Colle de poisson.	5242	10800	8640	20 »
Fibroïne........	5097	10599	8479	20 »
Laine...........	5567,3	11099	9009	19 »
Chitine.........	4655,5	9943	9043	9 »
Tunicine........	4146,8	8978	8758	2,4 »

La valeur moyenne de la chaleur de combustion pour les *corps albuminoïdes,* susceptibles de jouer un rôle alimentaire, tels que l'albumine, la fibrine du sang, l'hémoglobine, la chair musculaire, la caséine, l'osséine, la vitelline, la fibrine végétale, est

Pour 1gr de matière :

$$5691^{cal},$$

et pour un poids de ces substances contenant 1gr de carbone :

$$10870^{cal};$$

valeurs moyennes, qui peuvent être adoptées pour les principes albuminoïdes en général.

La déperdition de chaleur due à l'élimination de l'azote sous forme d'urée s'élève en moyenne à 16 centièmes; ou à un sixième environ de la chaleur de combustion totale de ces diverses substances.

Envisageons maintenant la chaleur de combustion moyenne des hydrates de carbone et celle des corps gras. D'après les déterminations de MM. Berthelot et Vieille, elle s'élève à 682^{Cal} pour les poids moléculaires des hydrates de carbone qui renferment 12 équivalents (6 atomes) de carbone : ce qui fait, pour le poids des hydrates de carbone renfermant 1gr de carbone, 9470^{cal}.

Ce chiffre, rapporté à l'unité de poids des aliments, varie nécessairement, en raison de l'état d'hydratation différente des hydrates de carbone, selon qu'ils sont introduits à l'état de fécule, de sucre de cannes, de glucose, etc.; état dont il est nécessaire de tenir compte dans les calculs. Cet état d'hydratation inégal ne modifie d'ailleurs que dans une faible proportion la chaleur de combustion d'un poids donné de carbone dans les hydrates

On remarquera que celle-ci surpasse d'un cinquième environ la chaleur de combustion du carbone élémentaire contenu dans cet ordre de composés : j'ai déjà insisté sur cet excédent thermique, qui répond à une réserve d'énergie remarquable, origine de la chaleur dégagée dans la plupart des fermentations.

Venons aux *corps gras* proprement dits. Leurs chaleurs de combustion sont comprises, d'après les déterminations connues.

Entre 12200^{cal} et 12500^{cal} environ, pour chaque gramme de carbone contenu dans le principe hydrocarboné.

Ces chiffres répondent de 9200^{cal} à 9500^{cal} environ pour 1^{gr} du corps gras lui-même; mais l'évaluation rapportée à 1^{gr} de carbone nous paraît préférable.

En tout cas, ce sont nécessairement les plus fortes chaleurs de combustion pour 1^{gr}, attendu qu'il s'agit de corps ne renfermant que peu d'oxygène déjà combiné et susceptible de faire disparaître en tout ou partie l'influence calorifique de l'hydrogène. La valeur calorimétrique des corps gras sous un poids donné est donc maximum; mais aussi ce sont eux qui absorbent la dose la plus forte d'oxygène.

Ainsi les trois nombres moyens suivants :

12400^{cal} pour les corps gras,

10870^{cal} pour les albuminoïdes,

9470^{cal} pour les hydrates de carbone,

représentent le pouvoir calorifique respectif des poids de ces diverses matières contenant 1^{gr}, c'est-à-dire une même proportion de carbone. Si l'on préférait rapporter ce pouvoir à 1^{gr} des principes eux-mêmes, supposés privés de l'eau qu'ils perdent vers 120°, on aurait à peu près 9400^{cal} pour les corps gras en moyenne, 5700^{cal} pour les albuminoïdes, 4200^{cal} pour les hydrates de carbone (fécule et congénères).

Mais parmi les nombres ainsi calculés dans l'hypothèse d'une combustion totale, ceux qui concernent les albuminoïdes sont trop forts d'un sixième, lorsqu'on envisage ces corps comme producteurs de chaleur animale; tandis que les quantités relatives aux hydrates de carbone et aux corps gras s'appliquent intégralement à la génération de cette chaleur.

Ces données sont vérifiables pour un organisme en pleine activité, qui consomme ses aliments, les brûle complètement (l'urée exceptée), et se retrouve chaque jour, et

après une série de jours, dans un état identique à celui qu'il présentait à l'origine.

L'influence des excréments proprement dits ne les modifie que faiblement, parce que les excréments ne forment chez l'homme qu'une fraction assez faible du poids total des aliments et que leur composition même est peu éloignée de celle des aliments, dont ils représentent surtout la portion non digérée.

Mais il en serait autrement pour un organisme malade ou amoindri, et qui ne brûlerait pas complètement les matières alimentaires introduites du dehors. Les troubles qui résultent de ces circonstances peuvent être soit généraux, soit locaux ; ils sont généraux pour les organismes qui n'ont plus, faute d'un exercice musculaire et d'une activité respiratoire suffisants, la propriété de brûler suffisamment les corps gras : ceux-ci se déposent alors de tous côtés et encombrent l'organisation, sous forme adipeuse, les tissus musculaires en particulier. Les aliments gras, qui possèdent la puissance calorifique la plus considérable, sont aussi ceux qui cessent les premiers de fournir leur énergie à une organisation affaiblie.

Un déficit thermique très marqué se produit également, lorsque l'organisation élimine des hydrates de carbone, ne développant plus à un degré suffisant les agents capables de détruire les hydrates introduits par l'alimentation, ainsi que ceux qu'elle fabrique elle-même dans le tissu hépatique. De là une diminution dans la production de la chaleur animale, diminution qui paraît liée, plus spécialement que la précédente, avec l'état pathologique d'un système d'organes particuliers.

Ces observations s'appliquent également, pour une part au moins, à la combustion incomplète des principes azotés, lorsqu'ils sont introduits en trop grande abondance, par une alimentation excessive, dans un organisme affaibli. Ils ne se brûlent plus alors complètement dans l'en-

semble de l'économie. L'insuffisance fonctionnelle des organes qui procèdent à l'élaboration finale, celle des reins en particulier, concourt à en permettre l'élimination : parfois sous forme d'albumine non élaborée, dans les cas les plus graves, et, d'une façon plus générale, sous la forme de produits incomplètement brûlés, tels que l'acide urique; produits dont le séjour et la diffusion dans l'organisme développent de graves perturbations.

Remarquons que ces perturbations coïncident avec une diminution dans la puissance génératrice de chaleur de l'organisme, qui devient en même temps de plus en plus sensible aux influences extérieures de refroidissement. Par le seul fait que la machine animale développe une dose de chaleur insuffisante, elle est de moins en moins apte à fonctionner et à brûler ultérieurement les aliments, en vertu de ces enchaînements vicieux, si fréquents dans la mécanique ordinaire, aussi bien que dans la mécanique humaine.

Les données nouvelles exposées dans le présent travail, relativement à la chaleur animale, comportent beaucoup d'autres applications; mais il suffira des indications précédentes pour donner une première idée du rôle véritable des divers groupes de matières alimentaires, au point de vue des énergies physiologiques dont elles sont l'origine.

NOTE SUR UNE MÉTHODE EXPÉRIMENTALE POUR L'ÉTUDE DES COURANTS INDUITS;

Par M. le Capitaine GOSSELIN.

§ I.

On se propose de décrire une méthode expérimentale à l'aide de laquelle on a pu déterminer l'intensité d'un cou-

rant induit, à chaque instant, pendant toute la durée de ce courant.

On développera d'abord les considérations théoriques sur lesquelles repose cette méthode; on décrira ensuite l'appareil employé; puis on donnera en détail un exemple des calculs appliqués à un cas particulier; enfin on exposera sommairement les autres résultats obtenus.

§ II. — Principes de la méthode.

Prenons le cas d'un courant induit direct fourni par une bobine de Ruhmkorff.

Les circuits de la bobine inductrice et de la bobine induite sont représentés sur la *fig.* 1, dans laquelle

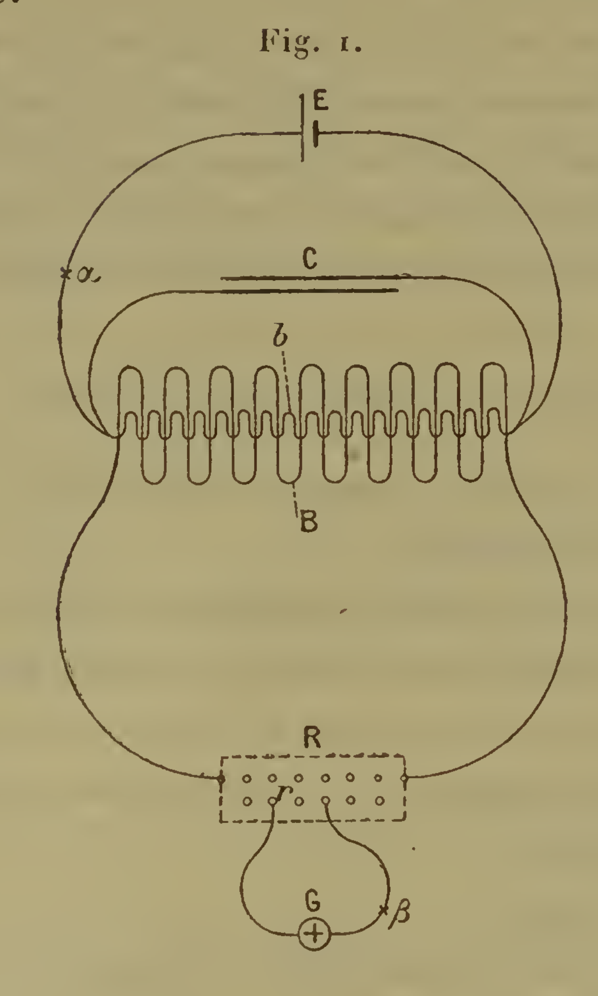
E est la pile,
b la bobine inductrice,
C le condensateur,
B la bobine induite,
r une résistance sur laquelle le galvanomètre G est en dérivation.

Supposons que le circuit inducteur soit fermé, ainsi que le circuit induit, mais que le circuit du galvanomètre soit ouvert en β. On rompt le circuit inducteur en α, et, par conséquent, un courant induit direct se propage en BrB; puis on ferme le circuit du galvanomètre en β, pendant la propagation du courant induit, qui, à partir de cet instant, et jusqu'à sa fin, se propage également dans le circuit dérivé G. L'aiguille du galvanomètre recevra donc une impulsion, dont on pourra mesurer l'amplitude, et de laquelle on déduira la quantité d'électricité qui a passé en G (1). On en tirera ensuite, sans difficulté, la quantité totale d'électricité induite depuis l'instant de la fermeture

(1) En appelant θ l'angle d'impulsion imprimé à l'aiguille du galva-

en β_1 jusqu'au moment où l'intensité du courant induit devient nulle.

Fig. 1.



Soit, en effet, t le temps compté depuis la rupture du courant inducteur en α jusqu'à la fermeture du circuit du galvanomètre en β. Soient μ la quantité d'électricité qui s'est propagée de o à t dans le circuit BrB; m_B, m_G, m_r les quantités d'électricité qui se sont propagées dans le circuit principal B et dans les circuits dérivés G et r, à partir de

---

nomètre, la quantité m d'électricité qui s'est écoulée dans le galvanomètre est proportionnelle au $\sin \frac{\theta}{2}$; elle est donnée par la formule

$$m = \frac{1}{g}\sqrt{\frac{HK}{\mu}}\, 2 \sin\frac{\theta}{2},$$

dans laquelle g est la constante du galvanomètre, H la composante horizontale du champ terrestre, K le moment d'inertie de l'aiguille et μ son moment magnétique. (Mascart et Joubert, *Leçons sur l'électricité et le magnétisme.*)

l'instant t; soient B, G, r les résistances de ces circuits; soit enfin M la quantité totale d'électricité induite depuis la rupture en α jusqu'au moment où l'intensité du courant induit devient nulle.

On a

(1) $$M = \mu + m_B;$$

(2) $$m_B = m_G + m_r$$

(3) $$m_G \times G = m_r \times r$$ [1];

d'où l'on tire

(4) $$M = \mu + m_G\left(1 + \frac{G}{r}\right).$$

Soient maintenant μ', m'_B, m'_G, m'_r les mêmes quantités que précédemment, correspondant à une seconde mesure faite au bout du temps t'. M n'aura pas varié, si nous n'avons changé aucune des conditions de l'expérience, et nous aurons

(5) $$M = \mu' + m'_G\left(1 + \frac{G}{r}\right)$$ [2].

Les formules (4) et (5) nous donnent

(6) $$\mu' - \mu = (m_G - m'_G)\left(1 + \frac{G}{r}\right),$$

et, si l'on fait $t' = t + dt$,

(7) $$\frac{d\mu}{dt} = -\frac{dm_G}{dt}\left(1 + \frac{G}{r}\right).$$

---

[1] Les formules (2) et (3) résultent de l'application des lois de Kirchhoff aux courants induits. En réalité, les intensités en G et r ne suivent pas à chaque instant les lois de Kirchhoff, car nous avons en G un enroulage. Il en résulte que l'intensité du courant en G est au début plus faible et à la fin plus forte que celle qui serait déduite des formules; mais on démontre que les lois s'appliquent aux quantités totales d'électricité écoulées dans les deux circuits depuis la fermeture jusqu'à la rupture, et c'est ce que nous avons écrit.

[2] Nous verrons plus loin que la résistance de G est assez grande pour ne pas modifier sensiblement la résistance du circuit dans lequel s'écoule l'électricité induite.

Or $\frac{d\mu}{dt}$ c'est l'intensité du courant induit à l'instant t, et, comme on le verra plus loin, on peut mesurer dm_G et dt. L'intensité du courant induit peut donc être déterminée à chaque instant ([1]).

§ III. — Description de l'appareil employé pour mesurer les temps.

Le chronographe de chute du colonel Sebert est un appareil qui permet de mesurer des temps très courts avec une haute précision. On en connaît le principe, nous le rappellerons brièvement.

Un poids porte des enregistreurs Marcel Deprez dont les plumes appuient sur deux grandes lames verticales recouvertes de noir de fumée. On fait tomber ce poids, qui est guidé par deux glissières, et qui, peu après l'origine de sa chute, détermine automatiquement, en fermant un circuit électrique, la production d'un phénomène, comme le départ d'un coup de canon. Les circuits des enregistreurs sont ensuite rompus successivement, au moment où se produit le phénomène que doit enregistrer chacun d'eux; et, au même instant, leur plume trace sur la lame noircie un petit crochet. On conçoit facilement comment, de la hauteur où se trouvent marqués les différents signaux des enregistreurs, on peut déduire les intervalles de temps qui ont séparé la production des phénomènes successifs.

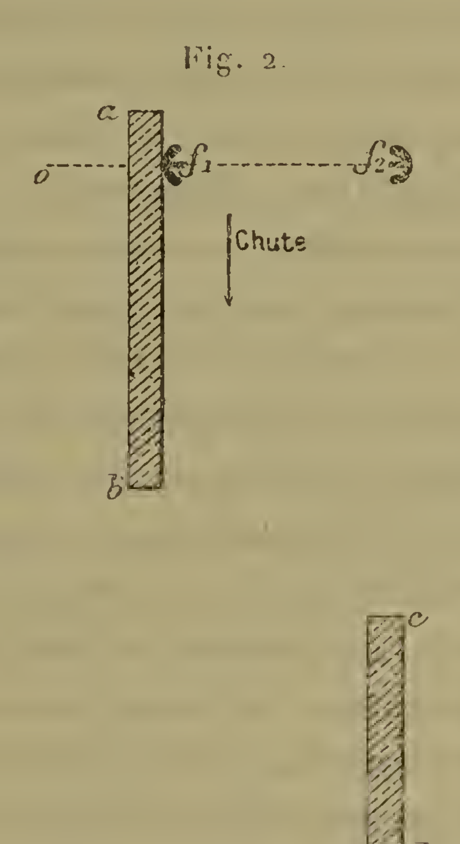
Dans le cas présent, on n'a pas utilisé l'appareil comme

([1]) On pourrait faire à la méthode, telle qu'elle vient d'être exposée, l'objection suivante : l'aiguille du galvanomètre, en se déplaçant au voisinage du multiplicateur de cet appareil, y détermine un courant d'induction qui s'oppose au mouvement de l'aiguille; les angles mesurés seraient donc trop faibles. Mais on verra que le circuit du galvanomètre n'a été fermé, à chaque mesure, que le temps nécessaire pour recueillir toute l'électricité induite. A cause de son inertie, l'aiguille ne s'est donc mise en mouvement que devant un circuit ouvert, qui n'a pas pu diminuer l'amplitude de ses impulsions.

enregistreur. On a remplacé les grandes lames noircies par des montants verticaux en bois; on a muni le poids de deux frotteurs isolés électriquement, et qui viennent appuyer chacun sur un des montants; enfin on a disposé le long de ces montants, et suivant les besoins des expériences, des lamettes métalliques. Pour fixer ces lamettes, on les a munies de longues boutonnières, et l'on a percé sur les montants des trous dans lesquels on engage des vis à bois. Les têtes de ces vis viennent serrer les lamettes sur les montants. La Planche (p. 68) représente d'ailleurs en détail les différentes parties de l'appareil.

Soient, par exemple, deux lamettes *ab* et *cd* (*fig.* 2) et

Fig. 2.



o la position initiale des frotteurs. Le courant passant dans la bobine inductrice sera rompu quand, dans sa chute, le frotteur f_1 dépassera le point *b*; et ensuite le circuit du galvanomètre sera fermé quand le frotteur f_2 touchera en *c*. Des distances *ob* et *oc*, on déduit facilement l'intervalle de temps qui a séparé la rupture d'un circuit de la fermeture de l'autre.

Ces distances sont mesurées avec une grande précision à l'aide d'un pied à coulisse donnant $\frac{1}{20}$ de millimètre (*fig.* 2). A cet effet, du côté de la lamette *cd*, qui est mobile, on fixe un repère sur le montant en bois, et la lamette en porte elle-même un second. On donne d'abord à la lamette mobile sa position initiale, telle que $ob = oc$. Elle est déterminée par la position de *ab* qui reste fixe. On mesure alors la distance des repères, puis on augmente successivement cette distance de quantités voulues, et, dans chaque position, on fait une lecture de l'impulsion de l'aiguille du galvanomètre, en provoquant la chute du poids.

On ne donne à la lamette *cd* que la longueur nécessaire pour recueillir toute l'électricité induite correspondant à l'expérience que l'on a en vue. Ainsi, prenons le cas d'un courant induit direct. Pour voir si la lamette *cd* a une longueur convenable, nous prendrons d'abord une mesure dans la position initiale, pour laquelle le circuit du galvanomètre est fermé au moment même de la rupture du circuit inducteur. On s'assurera ainsi, en constatant la déviation de l'aiguille, qu'on n'a pas commis d'erreur dans l'établissement des différents circuits; puis on baissera la lamette d'une quantité égale à sa longueur, et l'on fera tomber le poids du chronographe une seconde fois. La lamette sera trop courte si l'aiguille du galvanomètre dévie; elle sera, au contraire, trop longue s'il n'y a pas de déviation. Dans le premier cas, on la rejette, dans le second, on la remonte, jusqu'à ce qu'on obtienne un léger tremblement de l'aiguille, et on la coupe en lui laissant une longueur un peu supérieure à la distance des deux positions initiale et finale. Il est important de prendre cette précaution; elle a pour but d'éviter que l'aiguille du galvanomètre se meuve devant le circuit de son multiplicateur, pendant que ce circuit est fermé. Cela déterminerait, en effet, un courant induit qui s'opposerait au mouvement

de l'aiguille, diminuerait l'amplitude de ses impulsions, et dont il serait difficile de tenir compte.

Le poids du chronographe de chute ne tombe pas en chute libre, et, à la rigueur, il faudrait déterminer son accélération. On l'a fait antérieurement et, à plusieurs reprises, pour l'appareil qui a servi à ces expériences, à l'aide d'un diapason vibrant. Mais on a trouvé des valeurs peu différentes de celle de l'accélération de la pesanteur, et il a semblé inutile de faire cette correction.

§ IV. — Tarage du galvanomètre.

On s'est servi d'un galvanomètre à aiguille astatique suspendue par un fil de cocon, et l'on a préalablement taré cet appareil, afin d'exprimer en unités pratiques les quantités d'électricité proportionnelles, comme l'on sait, aux sinus des demi-impulsions de l'aiguille. Il suffit, pour cela, de faire passer dans le galvanomètre des courants d'intensité et de durée connues et de noter les impulsions correspondantes de l'aiguille.

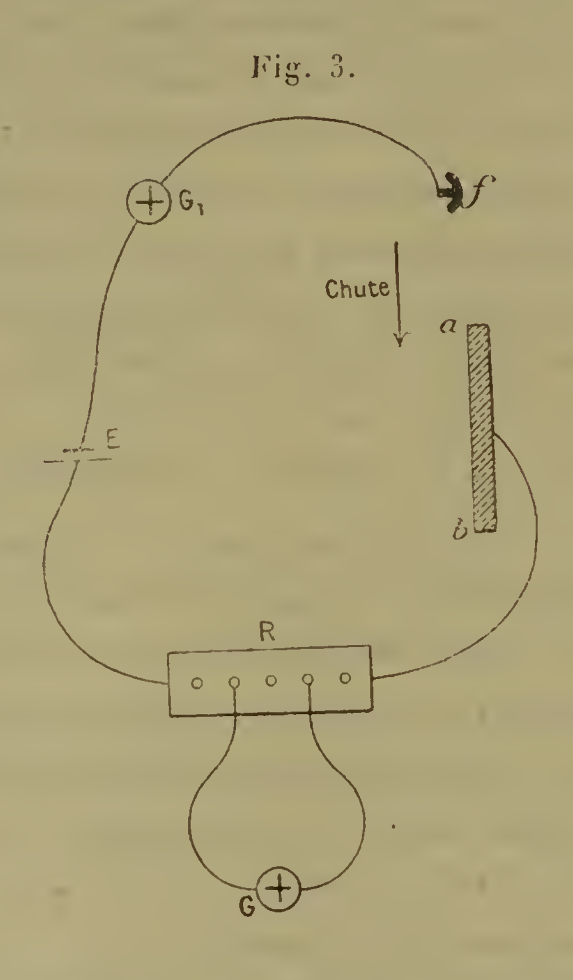
La *fig.* 3 représente la disposition de l'expérience : E est la pile, f un frotteur, ab une lamette métallique de longueur connue, R une boîte de résistances et G le galvanomètre, en dérivation sur une résistance faible ($5^{\text{ohms}},72$). La résistance de G est d'ailleurs de 200 ohms. En amenant le frotteur f au contact de la lamette ab, on mesure l'intensité du courant principal à l'aide du galvanomètre G_1, gradué en milliampères et compris dans le circuit. Puis, après avoir remonté le frotteur à sa position initiale, on fait tomber le poids du chronographe. Le circuit est fermé pendant un temps t qu'il est facile de déterminer, connaissant la distance fa et la longueur ab ; on en déduit immédiatement la quantité d'électricité m, qui s'est écoulée dans le galvanomètre

$$m = it \times \frac{5,72}{205,72}.$$

On peut d'ailleurs, comme vérification, prendre plu-

sieurs mesures consécutives en faisant varier l'intensité du courant et la longueur ou la position de *ab*.

Fig. 3.



On a trouvé ainsi que les sinus des demi-impulsions de l'aiguille du galvanomètre devaient être multipliés par 0,000132 pour exprimer en coulombs les quantités d'électricité induites.

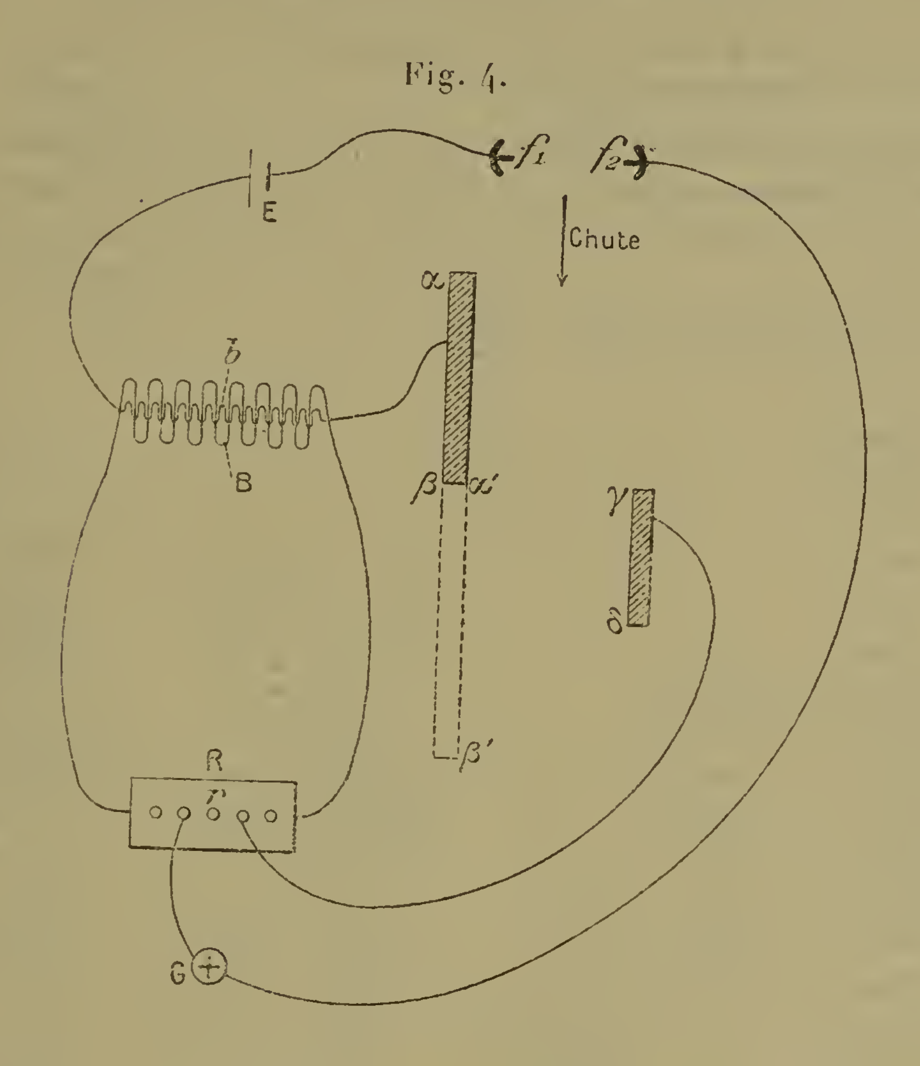
§ V. — Exemple d'un courant induit direct et d'un courant induit inverse.

Mesure des quantités d'électricité induite. — Il n'a été question jusqu'ici que du courant induit direct ou de rupture; mais on conçoit facilement que l'étude d'un courant induit inverse se fait de la même manière. Il suffit de fermer simultanément le circuit inducteur et le circuit du galvanomètre au lieu de fermer ce dernier après avoir rompu le circuit inducteur.

La *fig.* 4 représente les dispositions initiales des appareils.

Le circuit inducteur $E f_1 \alpha \beta b E$ est fermé quand f_1 passe en α ; il est rompu quand ce frotteur dépasse β. La lon-

Fig. 4.



gueur $\alpha\beta$ est d'ailleurs assez grande pour que le régime permanent soit établi au moment de la rupture.

Le circuit du galvanomètre $r G f_2 \gamma \delta r$ est fermé quand le frotteur f_2 passe en γ et jusqu'au moment où ce frotteur dépasse δ.

La position $\alpha\beta$ de la lamette gauche correspond au courant induit direct. Pour le courant induit inverse, cette lamette occuperait la position $\alpha'\beta'$.

Les deux Tableaux ci-après donnent les résultats correspondant à un courant induit direct et à un courant induit inverse. Chacun de ces Tableaux est précédé de données numériques qui se rapportent aux différents éléments des circuits inducteur et induit.

Tableau n° 1.

Courant induit inverse ou de fermeture.

Intensité du courant dans la bobine inductrice .. 7 ampères environ
Résistance de la bobine inductrice .... 2 ohms
Résistance de la bobine induite .... 2000 ohms
Résistance du galvanomètre .... 200 ohms
Résistance sur laquelle le galvanomètre est en dérivation .... $5^{\text{ohms}},72$
Distance $f_1\alpha'$ (la lamette est en $\alpha'\beta'$) .... 550^{mm}

h, distance verticale $\alpha'\gamma$ (*fig.* 4) en millim.	t, temps comptés en prenant pour origine le passage du frotteur f_1 en α'. En millièmes de seconde.	θ, impulsion mesurée de l'aiguille du galvanomètre en degrés.	$m \sin \frac{1}{2}\theta$.	$m\left(1+\frac{205,72}{5,72}\right)$, quantité totale d'électricité induite depuis l'instant t jusqu'au moment où l'intensité du courant induit devient nulle.	$m\left(1+\frac{205,72}{5,72}\right) \times 0,000132 = \mu$, quantité totale d'électricité induite depuis l'instant t jusqu'au moment où l'intensité du courant induit devient nulle. Exprimé en coulombs.
	m	° ′			
0	0,00	50	0,423	15,214	0,0020081
1	0,30	49.30	0,4185	15,052	0,0019867
2	0,60	49	0,415	14,925	0,0019702
3	0,90	48.45	0,4135	14,872	0,0019630
4	1,20	48.30	0,4105	14,763	0,0019487
5	1,50	47.45	0,4055	14,583	0,0019250
10	2,98	43	0,367	12,899	0,0017026
15	4,46	38.30	0,3305	11,886	0,001569
20	5,93	33.15	0,2860	10,286	0,001358
25	7,40	28.30	0,2465	8,868	0,001170
30	8,86	25	0,2160	7,768	0,001025
35	10,32	22	0,1910	6,870	0,000906
40	11,77	19.30	0,1695	6,096	0,000805
45	13,21	16.45	0,1465	5,149	0,000680
50	14,64	13.30	0,1175	4,226	0,000559
60	17,49	10	0,0870	3,129	0,000413
70	20,33	6.45	0,0595	2,140	0,000285
80	23,12	4.30	0,0395	1,426	0,000189
95	27,29	2	0,0170	0,611	0,000082

TABLEAU N° 2.

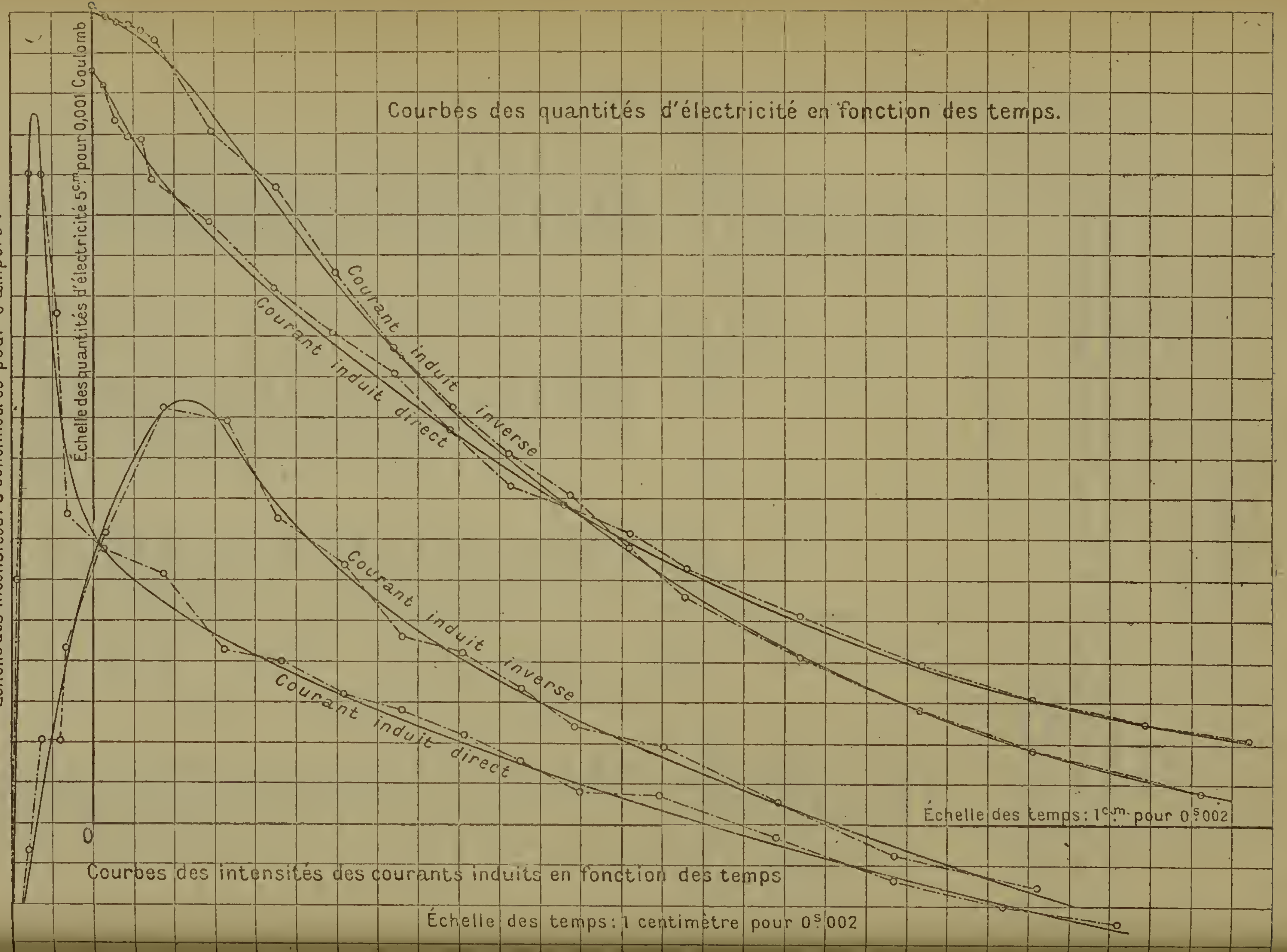
Courant induit direct ou de rupture.

Les circuits sont les mêmes que pour le courant induit inverse.

La lamelle gauche est en αβ. L'intensité du courant dans la bobine inductrice est un peu plus faible.

Distance $f_1 \beta = 550^{mm}$.

h, distance verticale $\beta'\gamma$ en millim.	t, temps comptés en prenant pour origine le passage du frotteur f_1 en β.	θ.	m / $m \sin \frac{1}{2} \theta$.	$m\left(1+\frac{205,72}{5,72}\right)$.	$m\left(1+\frac{205,72}{5,72}\right) \times 0,000132 = \mu$.
	m	° ′			
0	0,00	46	0,391	14,062	0,0018563
1	0,30	45	0,383	13,775	0,0018183
2	0,60	42.45	0,3625	13,038	0,0017210
3	0,90	41.45	0,356	12,804	0,0016900
4	1,20	41.30	0,353	12,695	0,0016759
5	1,50	40	0,342	12,30	0,0015867
10	2,98	36.30	0,3135	11,275	0,0014883
15	4,46	32.30	0,2975	10,535	0,0013270
20	5,93	29.30	0,2545	9,153	0,0012082
25	7,40	27	0,2330	8,380	0,0011060
30	8,86	23.30	0,2035	7,319	0,0009661
35	10,32	20	0,1740	6,258	0,0008261
40	11,77	18.45	0,1635	5,880	0,0007762
45	13,21	17	0,1480	5,323	0,0007026
50	14,64	15	0,1310	4,711	0,0006219
60	17,49	12.15	0,1065	3,830	0,0005056
70	20,33	9.30	0,0825	2,967	0,0003917
80	23,12	7.30	0,0655	2,356	0,0003109
90	25,90	6	0,0520	1,870	0,0002468
99	28,50	5.15	0,0450	1,618	0,0002136



Courbes des quantités d'électricité en fonction des temps.
Courant induit inverse
Courant induit direct
Échelle des temps: 1c.m. pour 0s,002
Échelle des quantités d'électricité 5c.m. pour 0,001 Coulomb
Échelle des intensités: 5 centimètres pour 0 ampère 1
0
Courant induit inverse
Courant induit direct
Courbes des intensités des courants induits en fonction des temps
Échelle des temps: 1 centimètre pour 0s,002

Intensités des courants induits. — Les Tableaux n° 1 et n° 2 renferment toutes les données nécessaires pour le calcul des intensités des courants induits à chaque instant. Il suffit pour cela de diviser la différence de deux valeurs de μ consécutives par la différence des temps correspondants dt. L'intensité ainsi calculée correspond sensiblement au milieu de l'intervalle dt. Mais, pour faire disparaître les erreurs inévitables dans la lecture des impulsions de l'aiguille du galvanomètre, on a fait préalablement subir, aux quantités d'électricité mesurées, de légères rectifications, en construisant graphiquement à l'aide des Tableaux n° 1 et n° 2, les courbes des quantités d'électricité μ en fonction des temps t.

Les deux courbes sont représentées sur la Planche ci-contre. On voit, par la position des points qui ont servi à les construire, que les rectifications sont peu importantes. On a d'ailleurs rapproché dans les Tableaux n° 1 *bis* et n° 2 *bis*, ci-après, les quantités d'électricité calculées. Ces Tableaux donnent, en ampères, les intensités des deux courants induits à chaque instant.

Tableau n° 1 *bis*.

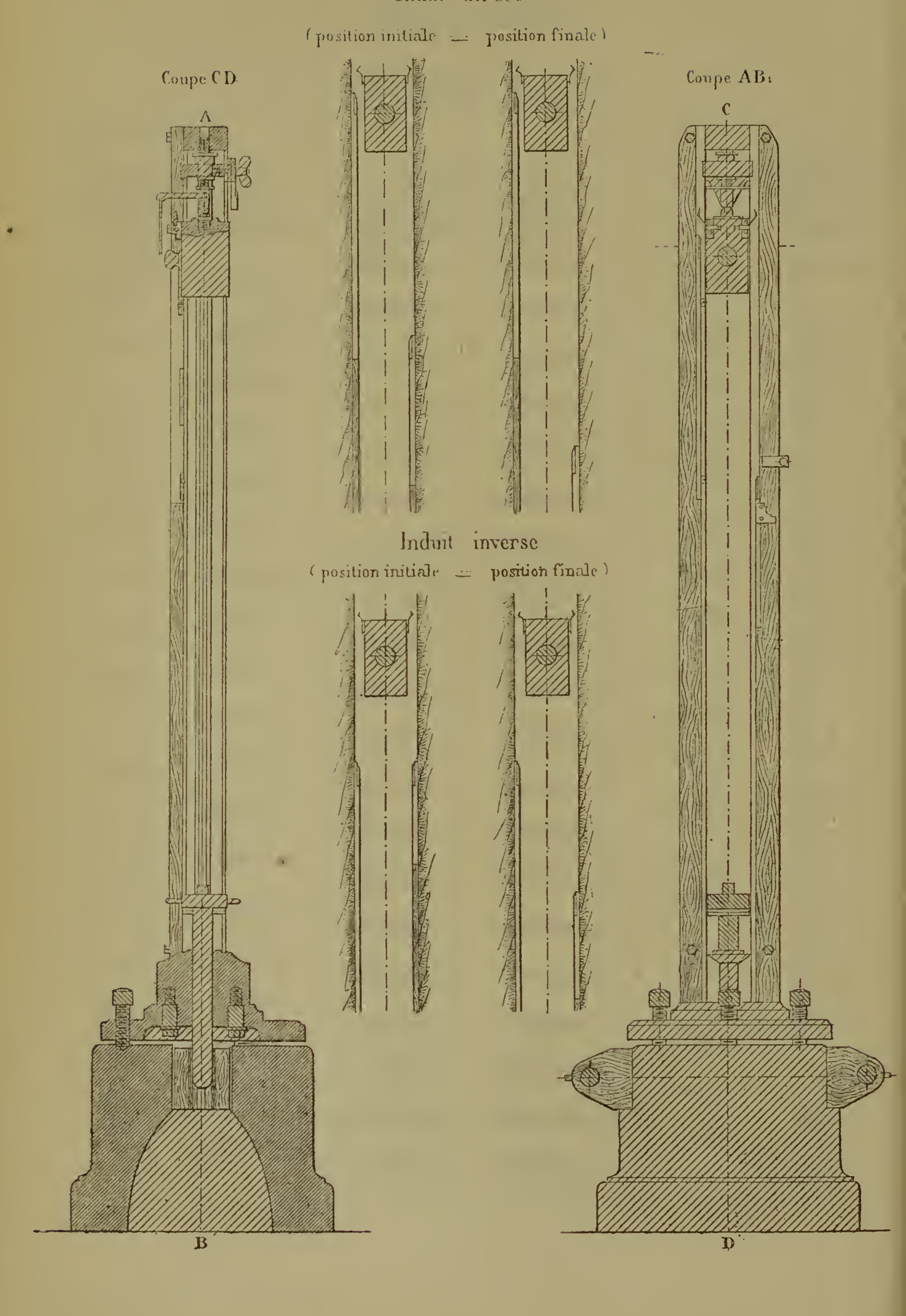
Courant induit inverse.

t en millièmes de seconde.	dt.	Quantité d'électricité en coulombs — mesurée.	Quantité d'électricité en coulombs — régularisée.	$d\mu$ régularisé.	$1000\times\frac{d\mu}{dt}=i$ intensité du courant induit en ampères.
0,00		0,0020081	0,0019950		
	0,300			0,000007	0,023
0,30		0,0019867	0,0019880		
	0,300			0,000010	0,033
0,60		0,0019702	0,0019780		
	0,300			0,000018	0,060
0,90		0,0019630	0,0019600		
	0,300			0,000018	0,060
1,20		0,0019487	0,0019420		
	0,300			0,000025	0,083
1,50		0,0019250	0,0019200		
	1,48			0,000165	0,111
2,98		0,0017026	0,0017550		
	1,48			0,000210	0,142
4,46		0,0015690	0,0015450		
	1,47			0,000205	0,139
5,93		0,0013580	0,0013400		
	1,47			0,000170	0,115
7,40		0,0011700	0,0011700		
	1,46			0,000150	0,103
8,86		0,0010250	0,0010200		
	1,46			0,000125	0,086
10,32		0,0009060	0,0008950		
	1,45			0,000120	0,082
11,77		0,0008050	0,0007750		
	1,44			0,000105	0,073
13,21		0,0006800	0,0006700		
	1,43			0,000092	0,064
14,64		0,0005590	0,0005780		
	2,85			0,000168	0,059
17,49		0,0004130	0,0004100		
	2,84			0,000128	0,045
20,33		0,0002850	0,002820		
	2,79			0,000094	0,033
23,12		0,0001890	0,001880		
	4,17			0,000100	0,024
27,29		0,0000820	0,0000880		

Tableau n° 2 *bis*.

Courant induit direct.

t en millièmes de seconde.	dt.	μ, quantité d'électricité mesurée.	μ, quantité d'électricité régularisée.	$d\mu$ régularisé.	$1000 \times \frac{d\mu}{dt} =$ intensité du courant induit.
0,00		0,0018563	0,001855		
	0,300			0,000030	0,100
0,30		0,0018183	0,001825		
	0,300			0,000060	0,200
0,60		0,0017210	0,001765		
	0,300			0,000060	0,200
0,90		0,0016900	0,001705		
	0,300			0,000050	0,166
1,20		0,0016759	0,001655		
	0,300			0,000035	0,116
1,50		0,0015867	0,001620		
	1,48			0,000160	0,108
2,98		0,0014883	0,001460		
	1,48			0,000150	0,101
4,46		0,0013270	0,001310		
	1,47			0,000122	0,083
5,93		0,0012082	0,001188		
	1,47			0,000118	0,080
7,40		0,0011060	0,001070		
	1,46			0,000105	0,072
8,86		0,0009661	0,000965		
	1,46			0,000100	0,068
10,32		0,0008261	0,000865		
	1,45			0,000095	0,062
11,77		0,0007762	0,000770		
	1,44			0,000080	0,055
13,21		0,0007026	0,000690		
	1,43			0,000070	0,048
14,64		0,0006219	0,000620		
	2,85			0,000135	0,047
17,49		0,0005056	0,000485		
	2,84			0,000105	0,037
20,33		0,0003917	0,000380		
	2,79			0,000075	0,027
23,12		0,0003109	0,000305		
	2,78			0,000055	0,020
25,90		0,0002468	0,000250		
	2,60			0,000040	0,015
28,50		0,0002136	0,000210		


Induit direct
(position initiale — position finale)
Coupe CD
Coupe AB
A
C
Induit inverse
(position initiale — position finale)
B
D

On a construit, à l'aide des résultats renfermés dans les tableaux n° 1 *bis* et n° 2 *bis*, les courbes des intensités des deux courants induits. Elles sont représentées sur la Planche (p. 64).

Les intensités des deux courants inducteurs, qui ont donné naissance aux deux courants induits, direct et inverse, sont, comme on sait, dans le rapport des quantités totales d'électricité induite

$$\frac{1855}{1995}.$$

Pour faire une comparaison rigoureuse, il serait donc nécessaire de multiplier par ce rapport les intensités du courant induit inverse.

Mais, telles qu'elles ont été construites, les courbes des intensités des deux courants induits mettent suffisamment en évidence les différences qui existent dans le mode de propagation de ces deux courants.

L'intensité maxima du courant induit direct paraît atteindre $0^{amp},220$ environ, tandis que celle du courant induit inverse ne dépasse pas $0^{amp},145$. Le maximum a lieu 0,75 millième de seconde après l'origine, pour le courant induit direct, et 4,50 millièmes de seconde, pour le courant induit inverse, soit six fois plus tard. La durée du courant induit direct est plus grande que celle du courant induit inverse ([1]). En comptant cette durée depuis l'origine jusqu'au moment où la quantité d'électricité induite n'est plus que $\frac{1}{10}$ de la quantité totale, on trouve :

Durée du courant induit	direct.....	$0^s,030$
»	inverse....	$0^s,023$

On peut enfin calculer le travail apparent des courants

([1]) On a toujours trouvé cette même différence de durée, dans plusieurs séries de mesures.

induits déduit de la formule

$$\sum \frac{r}{g} i^2 \, dt,$$

dans laquelle r est la résistance totale du circuit induit, g l'accélération de la pesanteur, i l'intensité du courant à l'instant t. On trouve ainsi (après avoir ramené les deux courants inducteurs à une intensité uniforme, celle qui correspond dans nos mesures au courant induit direct) que ces travaux sont respectivement

Courant induit direct..................	$0^{kgm},0282$
» inverse..................	$0^{kgm},0296$

Propagation des courants induits à travers une mince lame d'air. — On a fait d'autres mesures en interposant dans le circuit du courant induit une mince lame d'air limitée par deux petites boules de platine. On augmentait ainsi considérablement la résistance de ce circuit.

Il se produisait alors, entre les deux boules, une ou deux étincelles, suivant qu'elles étaient plus ou moins éloignées.

Mais, en prenant plusieurs mesures consécutives, dans une même position bien déterminée des appareils, on a trouvé des résultats très peu concordants. On a attribué cet insuccès au dépôt, sur les boules de platine, d'une mince couche de noir de fumée, provenant de la combustion, par les étincelles, des matières en suspension dans l'air. Ce dépôt aurait modifié très sensiblement la résistance du circuit induit, rendant ainsi impossible toute comparaison entre les mesures successives.

Mais, sans chercher à suivre, dans ces conditions, un courant induit pendant toute sa durée, on peut mesurer sa durée totale et son intensité moyenne.

On se borne à donner, comme exemples, les résultats suivants :

	Épaisseur de la lame d'air.	Durée du courant induit en millièmes de seconde.	Intensité moyenne du courant induit.
Courant induit direct ou de rupture.....	$0^{mm},15$	$4^{m},3$	$0^{amp},063$
	$0^{mm},25$	$2^{m},5$	$0^{amp},058$

§ VI. — Électro-aimants. — Extra-courants.

On a appliqué la méthode exposée ci-dessus à l'étude des extra-courants de fermeture et de rupture d'un électro-aimant [1].

Sans reproduire en détail tous les résultats obtenus, comme on l'a fait dans les exemples qui précèdent, nous allons indiquer la disposition des appareils qui convient à ce cas particulier.

On forme un pont de Wheatstone (*fig.* 5) dans lequel B est l'électro-aimant; R, r_1, r_2 trois résistances, telles que

$$\frac{B}{R} = \frac{r_1}{r_2};$$

r_1 et r_2 sont d'ailleurs très petites.

Le galvanomètre est en G, la pile en E; enfin ρ est une résistance très grande relativement aux résistances renfermées dans le pont.

α est le point de fermeture ou de rupture du circuit principal, suivant qu'on étudie un courant induit inverse ou un courant induit direct.

γ est le point de fermeture du circuit du galvanomètre.

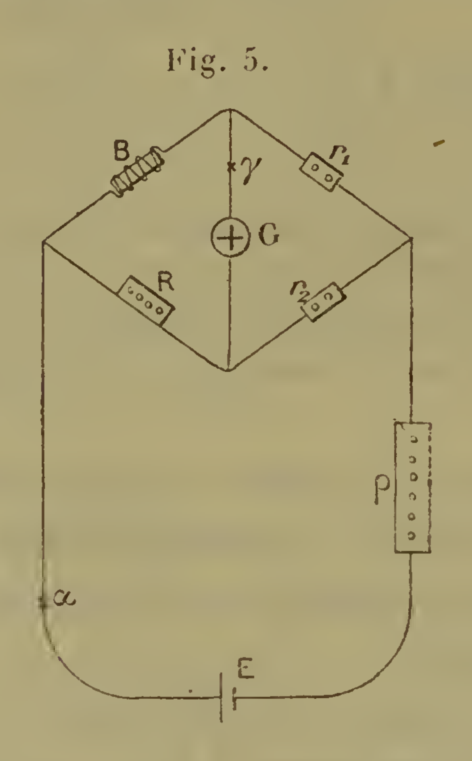
Dans le cas d'un courant induit direct, si l'on néglige la

---

(1) La bobine de l'électro-aimant a été construite avec un fil de cuivre de $0^{mm},9$ de diamètre recouvert de soie; 1900^{m} de ce fil, formant 6,870 spires, ont été enroulés sur une poupée en laiton creuse de 55^{mm} de diamètre et de 195^{mm} de hauteur. On pouvait introduire facilement un noyau dans la bobine et l'enlever de même. La résistance de la bobine était de 46 ohms.

dérivation qui passe par le point de rupture, on peut appliquer la même méthode de calcul qu'on a exposée précédemment. Mais, dans le cas d'un courant induit inverse,

Fig. 5.



on a affaire à un circuit compliqué qui conduirait à des calculs très longs.

C'est pour éviter ces calculs qu'on a placé en ρ une très grande résistance qui permet de négliger, au moment de la fermeture, la dérivation $\alpha E\rho$ et de rentrer dans les conditions ordinaires.

On a fait plusieurs séries de mesures et étudié successivement plusieurs extra-courants, en donnant à R des valeurs croissantes d'une série à l'autre, de manière à faire varier la résistance du circuit BRr_2r_1, dans lequel se propagent ces courants.

Enfin, pour comparer entre eux les divers résultats obtenus, on a ramené, dans chaque cas, l'intensité du courant de la pile en B à une valeur uniforme de 1 ampère.

Le Tableau suivant renferme ces résultats :

TABLEAU N° 3.

Intensité du courant de la pile en B.	Résistance du circuit BRr_2r_1 dans lequel se propage le courant induit $B + R + r_1 + r_2$.	Quantité d'électricité induite en coulombs μ.	Coefficient d'induction (7) $\mu \times (B + R + r_1 r_2)$.	Durée du courant induit en millièmes de seconde.	Travail du courant induit.	Intensité maxima du courant induit.
Bobine sans noyau de fer doux. — Courant induit direct ou de rupture.						
amp	ohms			mill. de sec.	kgm	amp
1	71,75	0,01297	0,93	38,6	0,0459	1,037
»	141,36	0,00679	0,96	20,9	0,0428	0,834
»	274,00	0,00354	0,97	12,5	0,0400	0,720
Bobine avec noyau de fils de fer doux. — Courant induit direct ou de rupture.						
amp	ohms				kgm	amp
1	92,7	0,05815	5,39	> 155	0,265	0,925
»	139,5	0,03723	5,18	99	0,221	0,800
»	346,0	0,01529	5,17	57	0,168	0,640
»	762,0	0,00695	5,30	28	0,155	0,640

Par les exemples qui précèdent, on voit que la durée des courants induits directs croît en sens contraire de la résistance des circuits dans lesquels ils se propagent.

Le travail apparent décroît à mesure que la résistance augmente.

Quant à l'intensité, on sait que théoriquement, en supposant nul le coefficient d'induction de tout le circuit en dehors de l'électro-aimant, elle aurait, dans tous les cas, pour valeur initiale 1^{amp} et irait ensuite continuellement en décroissant. On a trouvé des résultats différant d'autant plus de ceux indiqués par la théorie, que les résistances étaient plus considérables. C'est ainsi que l'intensité maxima ne paraît avoir atteint 1^{amp} que dans le premier exemple du Tableau précédent. De plus, les maxima d'intensité se sont toujours produits au bout d'un temps appréciable après la rupture du courant de la pile.

On ne peut pas, en effet, supposer complètement nul le coefficient d'induction de tout le circuit, en dehors de l'électro-aimant; il en résulte que, en réalité, on n'a pas affaire à un courant induit simple, surtout dans les premiers instants qui suivent la rupture, mais à un courant induit composé. Et ce nouveau courant doit différer d'autant plus du courant induit théorique, que la résistance dans laquelle il se propage est plus grande.

Courant composé. — On peut enfin se proposer d'étudier un extra-courant composé, qu'on obtient en remplaçant la résistance R (*fig.* 5), dont le coefficient d'induction est très faible, par un électro-aimant de résistance égale. Deux courants induits de sens contraires se propageront alors dans le circuit BRr_2r_1.

Si l'on considère l'extra-courant de rupture, par exemple, on trouve alors que ce courant composé ou résultant est nettement ondulatoire, et que son intensité subit des alternatives de croissance et de décroissance et des chan-

gements de signe. Les ondulations ont, au début et pendant un temps très court (1 à 2 millièmes de seconde), une amplitude très grande. Les maxima et minima d'intensité semblent atteindre des valeurs beaucoup plus considérables que celle du courant de la pile dans l'état permanent; puis, cette amplitude diminue rapidement et le courant se prolonge pendant un temps relativement très long avec des intensités très faibles, tantôt positives, tantôt négatives.

Si l'on revient ensuite à la première composition du circuit, et qu'on supprime le second électro-aimant en remplaçant en R la résistance équivalente, on trouve que la durée du nouvel extra-courant est beaucoup plus petite que celle du précédent. On en donnera, comme exemple, les résultats suivants :

1° Résistance $BRr_2r_1 = 101$ ohms avec résistance ordinaire en R.	Durée.............	0^s,160
2° Résistance $BRr_2r_1 = 101$ ohms en remplaçant la résistance ordinaire R par un électro-aimant de résistance égale.	Durée.............	0,240
	Différence..................	0,080

§ VII. — Conclusions.

On pourrait appliquer la méthode expérimentale, qu'on vient d'exposer, à l'étude de bobines et d'électro-aimants de forme et de construction différentes, et rechercher, pour des bobines et des électro-aimants donnés, l'influence du noyau et de sa nature sur le mode de propagation des courants induits et des extra-courants.

Il y aurait lieu toutefois d'employer un appareil susceptible d'atténuer, autant que possible, les erreurs de lecture des impulsions de l'aiguille du galvanomètre, sur lesquelles reposent tous les calculs. On se dispenserait

ainsi de faire aux quantités d'électricité mesurées les corrections auxquelles on a été conduit, et qui, bien que très peu importantes, devraient être évitées. Il semble qu'on y arriverait facilement en employant un galvanomètre à miroir.

RECHERCHES SUR LE FUCUSOL ET LE MÉTHYLFURFUROL;

Par M. MAQUENNE.

Stenhouse a désigné sous le nom de *fucusol* un produit qui se forme lorsqu'on distille les plantes marines, et notamment le *fucus vesiculosus*, avec de l'acide sulfurique étendu (¹).

D'après l'auteur, ce corps donne à l'analyse des résultats qui concordent avec la formule $C^5H^4O^2$ du furfurol ordinaire, mais il s'en distingue par une densité et une solubilité plus faibles, par un point d'ébullition plus élevé, enfin parce qu'il se colore en vert au contact de l'acide chlorhydrique. Toutes les autres propriétés des deux liquides sont d'ailleurs semblables : ainsi le fucusol donne avec l'ammoniaque une amide cristallisée, transformable en *fucusine* par ébullition avec la potasse diluée ; l'acide sulfurique le convertit en *thiofucusol;* enfin il se change, par oxydation, en un acide $C^5H^4O^3$ que Stenhouse appelle β *pyromucique* et qui possède à peu près toutes les propriétés de l'acide pyromucique ordinaire.

Il semblait résulter de ces recherches que le fucusol est une aldéhyde isomérique du furfurol, et comme ce dernier produit, ainsi que le montrent ses relations avec l'acide

(¹) *Annalen der Chemie*, t. LXXIV, p. 284; *Jahresberichte,* p. 594; 1871.

pyromucique, représente un dérivé α du furfurane, on ne pouvait attribuer au fucusol d'autre formule que celle d'un dérivé β, de structure

```
CH - C - CHO
||   ||
CH   CH     ,
  \ /
   O
```

le seul isomère théoriquement possible du furfurol.

Dans cette hypothèse, les deux acides pyromuciques α et β devaient présenter entre eux les mêmes rapports que les acides thiophène-carboniques correspondants.

La vérification de cette manière de voir présentait déjà un certain intérêt ; d'autre part, on sait, d'après les travaux de Kiliani et de Tollens, que le furfurol se forme en grande quantité dans la déshydratation de l'arabinose ou de la xylose, substances qui dérivent l'une et l'autre du pentane normal, et par conséquent possèdent la structure linéaire commune à tous les sucres décrits jusqu'à ce jour. On pouvait dès lors admettre, par analogie, que le fucusol dérive aussi d'un alcool polyatomique à fonction mixte, et, si la formule précédente est exacte, conclure à l'existence d'un nouveau sucre à chaîne arborescente, dérivant, comme l'alcool amylique ordinaire, de l'éthyldiméthylméthane

$$C^2H^5 - CH = (CH^3)^2.$$

Enfin la coloration verte que l'acide chlorhydrique communique au fucusol, d'après Stenhouse, et la réaction semblable indiquée par Tichborne (¹) et par Renard (²) comme caractéristique de l'heptine C^7H^{12}, semblaient constituer un rapprochement entre ces divers corps et la perséite, qui, ainsi que je l'ai montré antérieurement, est en

(¹) *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 278.
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. I, p. 233.

rapport étroit avec le carbure C^7H^{12} des huiles de colophane [1].

C'est surtout cette dernière considération qui m'a conduit à reprendre l'étude du fucusol, au sujet duquel aucun travail n'a été publié depuis le dernier Mémoire de Stenhouse (*loc. cit.*).

Des recherches analogues étaient poursuivies simultanément par Bieler et Tollens en Allemagne, et par Oliveri et Peratoner en Italie : j'indiquerai d'abord les résultats auxquels sont arrivés ces différents auteurs.

Le 16 juillet 1889, Bieler et Tollens annonçaient à la Société chimique de Gœttingue que le fucusol de Stenhouse se dédouble par la distillation fractionnée en furfurol bouillant à 160°-162° et en un produit passant vers 180°, « qui est plus riche en carbone et présente la composition d'un mélange d'un peu de furfurol avec beaucoup d'un homologue supérieur. D'après cela, le fucusol ne serait pas un principe défini, mais un mélange de furfurol et de méthylfurfurol, composé récemment extrait par Hill du furfurol de bois [2] ».

Pour établir l'indépendance absolue de ces recherches et des miennes, je rappellerai que dès le 26 juillet, avant d'avoir eu connaissance des résultats obtenus par les auteurs précédents, j'ai eu l'honneur de faire à la Société chimique de Paris une courte Communication sur le même sujet, et de présenter un échantillon de méthylfurfurol pur, bouillant à 185°-187°, comme l'une des parties constituantes du fucusol de Stenhouse [3].

Il m'était d'ailleurs impossible, à cette époque, ainsi qu'à Bieler et Tollens, de donner aucune indication pré-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XIX, p. 20.

(2) *Chemiker Zeitung*, t. XIII, p. 956 (20 juillet 1889); *Berichte*, t. XXII, p. 3062 (9 décembre 1889).

(3) *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II, p. 642.

cise sur les caractères et la véritable nature du méthylfurfurol : son identification avec le corps de Hill et sa formule de structure ont été établies par moi-même dans deux Communications ultérieures ([1]).

D'un autre côté, Oliveri et Peratoner, comparant les acides β pyromucique de Stenhouse et isopyromucique de Limpricht à l'acide pyromucique ordinaire, constataient que le fucusol est essentiellement formé de furfurol, identique au produit que l'on obtient dans la distillation sulfurique du son, mais sans parvenir à déterminer la substance moins volatile avec laquelle il se trouve mélangé.

Les auteurs concluent de leurs recherches à l'identité des trois acides pyromuciques décrits dans les Ouvrages comme isomères ([2]).

Préparation du fucusol. — Les algues qui ont servi à cette préparation étaient formées à peu près exclusivement de *fucus vesiculosus*; elles m'ont été adressées directement du Havre, par les bons soins de M. Olivier, alors directeur du laboratoire de Physiologie en cette ville; je lui renouvelle à ce sujet l'expression de mes plus sincères remerciements.

Les fucus, préalablement séchés à l'air, sont distillés avec une partie d'acide sulfurique et 3,5 parties d'eau, dans de grands ballons en verre de 8 à 10^{lit} de capacité, plongeant dans un bain d'huile maintenu à 160°. On obtient ainsi un liquide fortement chargé d'acide sulfureux à la surface duquel viennent se réunir quelques cristaux d'acides gras, entraînés par la vapeur d'eau.

On neutralise alors le distillat par la soude et on le soumet à une série de rectifications pour lesquelles le serpentin ascendant de M. Schlœsing est d'un emploi particulièrement commode. Le fucusol se retrouve en totalité

([1]) *Comptes rendus,* t. CIX, p. 571 et 603.
([2]) *Gazz. chim.,* t. XIX, p. 633.

dans le premier dixième du liquide qui passe à la distillation.

La première rectification donne seulement une liqueur saturée de fucusol; la seconde fournit un mélange qui se sépare en deux couches distinctes : l'inférieure, colorée en jaune clair, constitue le fucusol brut; l'autre est une dissolution saturée que l'on rectifie à nouveau et de la même manière, lorsqu'on a rassemblé un volume suffisant de liquide.

Cette seconde opération donne encore une quantité considérable de produit, ainsi qu'une eau-mère particulièrement riche à cause de l'acétone qu'elle renferme en forte proportion, et qui augmente considérablement la solubilité du fucusol.

Il convient alors de soumettre les liqueurs à un fractionnement partiel, en s'aidant d'un tube Le Bel et Henninger à cinq boules. Lorsque la température au sommet de la colonne atteint 90°, on mélange le résidu aux liquides qui proviennent des rectifications précédentes.

Finalement on arrive, en réunissant tous les produits, à un rendement qui représente environ 1 pour 100 du poids des algues employées : 80^{kg} de fucus ont en effet donné 800^{gr} de fucusol brut, séparé par simple décantation de l'eau surnageante.

A cet état, le produit est fort impur : il renferme de l'acétone, de l'eau et une substance indéterminée, très oxydable, qui lui fait prendre bientôt, au contact de l'air, une coloration brune presque noire. Le liquide ainsi altéré exhale une forte odeur d'acide formique.

Si, en vue de purifier le fucusol brut, on le soumet à la distillation fractionnée dans un ballon muni d'une colonne à trois boules, on voit d'abord passer de l'acétone, puis un mélange d'eau et de fucusol. Le thermomètre reste alors fixe vers 97°; il semble donc exister un hydrate dissociable du fucusol, plus volatil que l'eau. Cette circonstance explique

pourquoi ce corps passe entièrement au début de la distillation, lorsqu'on rectifie ses solutions aqueuses.

Les mêmes phénomènes s'observent d'ailleurs dans la préparation du furfurol ordinaire de son.

Après le départ de l'eau, le thermomètre monte rapidement au voisinage de 160° et se maintient longtemps entre 160° et 170°; puis la température s'élève jusque vers 180°, sans montrer de point fixe, et reste de nouveau presque stationnaire de 180° à 187°. L'appareil ne renferme plus alors qu'une petite quantité d'une matière résineuse brune, non distillable.

Les différents produits ainsi obtenus se séparent de la façon la plus nette quand on les rectifie à nouveau : la première fraction, recueillie entre 160° et 170°, passe alors presque entièrement à 162°-163°; la seconde, moins abondante, se resserre entre les limites 185° et 187°, avec un point fixe très marqué à 186°; enfin les mélanges intermédiaires se scindent en ces deux mêmes produits, sans qu'il soit possible de soupçonner même la présence d'aucun autre corps volatil.

Le fucusol, préalablement dépouillé d'acétone et d'eau, est donc un mélange de deux substances distinctes; la première, qui passe à 162°, donne seulement une faible coloration rouge avec les acides forts; nous allons voir qu'elle constitue du furfurol ordinaire. La seconde, qui distille à 186° et représente environ un sixième du mélange initial, donne avec les acides la coloration verte indiquée par Stenhouse pour le fucusol; elle possède, ainsi qu'on le verra bientôt, la composition et la structure moléculaire de l'ω-méthylfurfurol.

Il est avantageux, pour obtenir ces produits à l'état de pureté complète, de les distiller une dernière fois sur un peu d'oxyde de cuivre en poudre; on arrive ainsi à détruire les dernières traces d'une substance très oxydable qui com-

muniquerait bientôt une teinte brune aux liquides simplement rectifiés.

Le rendement final est nécessairement amoindri par toutes ces opérations successives : les 800gr de fucusol brut que j'avais à ma disposition ont fourni seulement 500gr de furfurol ordinaire et 130gr de méthylfurfurol pur.

Identité du produit 162°-163° *avec le furfurol de son.*

Le point d'ébullition observé pour la partie la plus volatile du fucusol concorde très sensiblement avec le chiffre 161° donné par Stenhouse pour le furfurol pur ; en outre, cette substance possède l'odeur aromatique bien connue du furfurol et donne, comme ce dernier, avec le chlorhydrate d'aniline en solution alcoolique, un précipité cristallin d'un beau rouge. Il était donc vraisemblable que ces deux produits ne formaient qu'une seule et même espèce chimique.

Pour établir avec certitude leur identité, on a préparé environ 500gr de furfurol de son, en suivant la marche indiquée par Schwanert ([1]), et on a soumis les deux corps à une comparaison directe, tant à l'état libre que sous la forme de leurs principaux dérivés.

On a ainsi reconnu qu'ils possèdent à l'état pur la même densité et le même point d'ébullition, qu'ils donnent avec l'ammoniaque aqueuse une amide fondant à la même température, qu'ils fournissent par oxydation ou par ébullition avec un mélange d'anhydride acétique et d'acétate de soude des acides pyromuciques et furfuracryliques identiques, enfin que le furfurol de varech a une densité de vapeur en rapport avec la formule $C^5H^4O^2$ du furfurol ordinaire.

([1]) *Annalen der Chemie*, t. CXVI, p. 258.

Densité de vapeur du furfurol de varech
(méthode Meyer).

Matière	$0^{gr},1155$
Température (diphénylamine)	310°
Gaz recueilli à 19° et $743^{mm},2$ (corr.)	$28^{cc},5$
Densité trouvée	3,43

Il est inutile d'insister sur le détail des autres déterminations ; j'indiquerai seulement, sous forme de Tableau, leurs résultats définitifs, dont la concordance est aussi complète que possible.

	Furfurol	
	de varech.	de son.
Densité à 24° (eau à 24°)	1,158	1,160
Densité de vapeur	3,43	3,32 (théorie).
Furfuramide (fusion)	122°	122° (¹)
Ac. pyromucique (fusion)	131°	131°
Ac. furfuracrylique (fusion)	141°,5	141°,5

L'identité des deux corps se trouve être ainsi démontrée. Ajoutons que ce résultat est conforme à celui qu'ont obtenu Bieler et Tollens, d'une part, Oliveri et Peratoner, d'autre part, dans des recherches simultanées et absolument indépendantes (*loc. cit.*).

Propriétés du produit 185°-187° ; *son identité avec le méthylfurfurol de Hill.*

Purifié par plusieurs rectifications sur l'oxyde de cuivre, le corps recueilli à 185°-187° constitue un liquide jaunâtre, d'une consistance un peu oléagineuse, en tout semblable, par ses caractères extérieurs, au furfurol de son. Il possède en particulier la même odeur et s'oxyde, comme

(¹) Les deux furfuramides peuvent fondre dès 120° si l'on élève très lentement leur température.

lui, assez rapidement au contact de l'air; mais il s'en distingue par ses constantes physiques et sa composition élémentaire, qui correspondent à un homologue et non à un isomère du furfurol commun.

Sa densité à 18°, prise par rapport à l'eau à la même température, a été trouvée égale à 1,107 sur un échantillon passant entre 185° et 187° et à 1,104 sur une fraction distillant en totalité à 187°; il est donc sensiblement moins dense que le furfurol.

Sa densité de vapeur est au contraire plus élevée et correspond à la formule $C^6H^6O^2$ d'un homofurfurol.

Matière	0gr,1301
Température (diphénylamine)	310°
Gaz recueilli à 19° et 743mm,2 (corr.).	28cc,5
Densité trouvée	3,86
Densité calculée	3,81

Ce résultat est d'accord avec l'analyse élémentaire qui a fourni les nombres suivants, très éloignés de ceux qu'on aurait obtenus avec le furfurol $C^5H^4O^2$.

	gr
Matière	0,4961
Eau	0,2505
Acide carbonique	1,1836

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^6O^2$.
Carbone	65,07	65,45
Hydrogène	5,61	5,45

Nous pouvons donc, dès à présent, considérer cette substance comme l'un des homologues immédiatement supérieurs au furfurol ordinaire.

Le méthylfurfurol donne, avec l'acide sulfurique et l'alcool, une réaction colorée intense qui permet de le reconnaître, même lorsqu'il est mélangé avec dix fois son

poids de furfurol. Pour la produire, on dissout une goutte du produit à essayer dans 5cc environ d'alcool à 90°, puis on ajoute lentement 1cc d'acide sulfurique à 66° : la surface de séparation des deux liquides se teinte seulement en rose dans le cas du furfurol pur, elle devient verte quand celui-ci renferme au moins 10 pour 100 de méthylfurfurol.

La coloration disparaît quand on agite, si le méthylfurfurol est mélangé avec un excès de furfurol ; elle persiste et devient même plus vive encore quand on opère avec un produit presque pur. On peut, dans ce cas, agiter dès le début : la teinte verte se développe peu à peu et donne bientôt au liquide l'aspect d'une solution concentrée de chlorophylle, sauf la fluorescence qui, bien entendu, ne s'observe pas ici.

L'acide chlorhydrique chaud colore également le méthylfurfurol en vert ; c'est ce qui explique la réaction indiquée par Stenhouse comme caractéristique de son fucusol.

Il est remarquable que la même coloration se manifeste, dans des circonstances analogues, avec les produits d'oxydation de l'heptine C^7H^{12}, dérivé des essences de résine ou de la perséite. Sans insister sur un caractère qui, évidemment, ne présente pas la netteté d'une réaction chimique définie, il est permis, néanmoins, de voir, dans cette similitude de propriétés, l'indice de quelque analogie entre deux corps en apparence très différents, analogie qui, peut-être, s'étend jusqu'à leur constitution moléculaire. A ce point de vue spécial, il n'est pas sans intérêt de rapprocher ces réactions colorées de celles qu'a obtenues Baeyer en faisant réagir le furfurol sur les phénols, en présence d'acide chlorhydrique.

L'acide iodhydrique résinifie le méthylfurfurol sans produire la coloration verte que donne le furfurol ordinaire ; il ne se produit d'ailleurs, dans cette réaction,

aucun produit isolable; on a seulement observé que le résidu brun donne, avec la potasse, une quantité sensible d'iodoforme.

Les alcalis fixes réagissent vivement sur le méthylfurfurol et le colorent en brun; il ne semble pas se former, dans cette réaction, beaucoup d'acide méthylpyromucique, ainsi qu'on aurait pu s'y attendre.

Comme tous les composés aldéhydiques, le méthylfurfurol donne avec la phénylhydrazine, à froid, une hydrazone qui est huileuse et incristallisable. On sait que l'hydrazone du furfurol est, au contraire, solide à la température ordinaire.

L'ammoniaque, les corps oxydants et l'anhydride acétique donnent des réactions toutes semblables à celles qui se produisent avec le furfurol du son.

Méthylfurfuramide. — On obtient ce corps en agitant le méthylfurfurol avec un excès d'ammoniaque aqueuse; la combinaison, d'abord sirupeuse, se solidifie après quelques heures et se laisse aisément purifier par cristallisation dans l'alcool. Elle ressemble alors beaucoup à la furfuramide, mais fond à une température plus basse, vers 85°,5.

Les acides la dédoublent en ammoniaque et en méthylfurfurol régénéré.

La composition de cette substance ayant été établie déjà par Hill, on n'a pas cru nécessaire de la soumettre à une nouvelle analyse.

Acide méthylpyromucique. — Ainsi que nous l'avons déjà fait observer, l'emploi de la potasse, même en solution alcoolique, ne paraît pas avantageux pour la préparation de ce produit. En revanche, l'hydrate d'argent (6 parties) oxyde avec facilité le méthylfurfurol : après une demi-heure de chauffe, sur le bain-marie, on précipite l'argent dissous par un léger excès d'acide chlorhydrique et l'on agite avec de l'éther : la solution ainsi obtenue

abandonne l'acide méthylpyromucique par évaporation. On purifie le produit par plusieurs cristallisations dans l'eau et un traitement au noir.

L'acide méthylpyromucique forme de belles aiguilles incolores, fusibles à 108°-109°, par conséquent à une température beaucoup plus basse que l'acide pyromucique ordinaire.

Ce composé, ainsi que son sel d'argent, a d'ailleurs été décrit et analysé déjà par Hill.

Acide méthylfurfuracrylique. — L'anhydride acétique, en présence d'acétate de sodium fondu, réagit lentement sur le méthylfurfurol. Si, après quelques heures d'ébullition, on sature le produit formé par le carbonate de soude, on obtient le sel sodique d'un acide nouveau qui, d'après son mode de formation et ses analogies avec l'acide furfuracrylique de Baeyer, doit être considéré comme l'acide méthylfurfuracrylique $C^8H^8O^3$.

L'essai alcalimétrique confirme en effet cette formule; mais l'analyse élémentaire du produit séché dans le vide, en présence d'acide sulfurique, a constamment montré un déficit en carbone et un léger excès d'hydrogène, correspondant à environ un tiers de molécule d'eau par rapport à la formule précédente. Il est vraisemblable que cette eau est simplement retenue par interposition entre les cristaux et non combinée à l'acide.

L'acide méthylfurfuracrylique cristallise en belles aiguilles blanches, fusibles à 157°, sensiblement volatiles à la température du bain-marie et ressemblant beaucoup à l'acide furfuracrylique ordinaire; il est très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble à chaud, très soluble dans l'alcool et l'éther. Ses solutions alcooliques rougissent énergiquement la teinture bleue de tournesol.

Tous les caractères que nous avons reconnus au méthylfurfurol des varechs concordent avec ceux que Hill assigne au produit qu'il a extrait du goudron de bois, préparé à

basse température ([1]). Le Tableau suivant, dans lequel on a réuni les principaux résultats de la comparaison de ces deux corps, permet de conclure avec certitude à leur identité complète.

	Méthylfurfurol	
	des varechs.	du goudron.
Point d'ébullition.............	185°-187°	186°,5
Méthylfurfuramide (fusion)....	85°,5	86°-87°
Hydrazone....................	liquide	liquide
Ac. méthylpyromucique (fusion)	108°-109°	108°-109°

En résumé, le corps décrit par Stenhouse sous le nom de *fucusol*, et considéré par les auteurs comme un isomère du furfurol, ne représente donc pas une véritable espèce chimique, mais bien un simple mélange de furfurol ordinaire et d'un homologue supérieur, répondant à la formule $C^6H^6O^2$, dans les rapports de 6 parties environ du premier pour 1 partie du second.

Les propriétés que Stenhouse attribue à son fucusol sont d'ailleurs exactement d'accord avec celles d'un pareil mélange.

Origine et constitution du méthylfurfurol.

D'après ce qui précède, le méthylfurfurol doit être envisagé comme une aldéhyde à noyau furfurique.

Si l'on représente le furfurane par la formule de Baeyer, généralement admise aujourd'hui,

```
(3) CH-CH (2)
    ||   ||
(4) CH  CH (1),
     \  /
      O
```

et si l'on admet, ce qui sera bientôt démontré, que le

([1]) *Berichte*, t. XXII, p. 607.

groupe aldéhydique est en relation avec l'atome de carbone (1), il est évident que la composition $C^6H^6O^2$ trouvée pour le méthylfurfurol appartient à quatre isomères distincts, tous inconnus ou indéterminés jusqu'ici : trois d'entre eux, véritables homofurfurols, renfermeraient un méthyle latéral en (2), (3) ou (4) ; le quatrième présenterait la constitution de l'aldéhyde furfuréthylique $C^4H^3O-CH^2-CHO$.

Il est facile de s'assurer que le méthylfurfurol des algues ou du goudron ne répond pas à cette dernière formule. Si on le traite, en effet, par le mélange chromique, à la température ordinaire, on voit se produire, en même temps qu'un dégagement de gaz carbonique, une quantité notable d'acide acétique, que l'on peut isoler par distillation et caractériser en le transformant, soit en sel de sodium, soit en acétate d'éthyle.

Cette production d'acide acétique implique nécessairement la présence, dans le méthylfurfurol, d'un groupe CH^3 non modifié ; cette substance présente donc la structure d'un furfurol méthylé et non celle d'un dérivé par substitution de l'aldéhyde éthylique.

Les autres propriétés connues du méthylfurfurol ne permettent pas de faire un choix entre les formules qui représentent les trois derniers isomères possibles, mais il est facile néanmoins de résoudre la question par une voie détournée.

Il résulte des travaux de Fischer et Tafel ([1]) que l'isodulcite ou rhamnose anhydre $C^6H^{12}O^5$ est une aldéhyde primaire qui dérive comme la dextrose de l'hexane normal. D'autre part, Herzig a montré que l'isodulcite, sous l'action oxydante de l'hydrate d'argent, donne de l'aldéhyde et de l'acide acétique ([2]), d'où il résulte que cette

---

([1]) *Berichte*, t. XX, p. 1091, et XXI, p. 1657 et 2173.
([2]) *Monatshefte für Chemie*, t. VIII, p. 227.

substance renferme un méthyle à l'extrémité de sa chaîne.

L'isodulcite peut donc être représentée par le schéma $CH^3 - (CHOH)^4 - CHO$, qui en fait un dérivé méthylé de l'arabinose ou de la xylose, les seuls composés aldéhydiques connus qui répondent à la formule $C^5H^{10}O^5$.

Or on sait, d'après Kiliani et Tollens, que l'arabinose et la xylose donnent de grandes quantités de furfurol lorsqu'on les déshydrate au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique; il était par suite à prévoir que l'isodulcite fournirait dans les mêmes conditions un méthylfurfurol présentant avec le sucre d'où il dérive les mêmes rapports que le furfurol ordinaire avec l'arabinose, par conséquent de structure déterminée.

L'expérience vérifie complètement ces vues théoriques, et j'ai reconnu que le méthylfurfurol dérivé de l'isodulcite est encore identique à celui que l'on peut extraire du fucusol ou du goudron de bois.

J'ai dû, pour mener à bien cette recherche, préparer une assez grande quantité d'isodulcite pure; il n'est peut-être pas sans intérêt d'indiquer ici avec quelque détail la méthode que j'ai suivie, en ce sens qu'elle permet d'obtenir à coup sûr, sans peine et avec un produit vulgaire facile à trouver dans le commerce, un rendement qui, sans être très élevé, ne laisse pas que d'être assez satisfaisant.

Préparation de l'isodulcite ou rhamnose. — La matière première qui m'a paru la plus avantageuse est la graine jaune de Perse ou d'Avignon.

On commence par épuiser méthodiquement les graines entières, au moyen de l'alcool à 50° ou 60° bouillant. Les liquides alcooliques sont ensuite soumis à la distillation, de manière à séparer la majeure partie de l'alcool qu'ils renferment, et l'extrait est additionné d'acide sulfurique étendu, en quantité telle que le mélange renferme environ 60gr de SO^4H^2 par litre.

On chauffe alors au bain-marie pendant deux heures : la matière colorante se dédouble rapidement et la rhamnétine presque insoluble se dépose au fond du liquide sous la forme de flocons cristallins jaunes.

Après refroidissement on filtre à la trompe, on sature le liquide par un excès de carbonate de baryum, on filtre de nouveau et l'on ajoute peu à peu du sous-acétate de plomb, en quantité juste suffisante pour précipiter les dernières traces de rhamnétine : il ne reste plus qu'à éliminer l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique et à concentrer dans le vide, sur le bain-marie, jusqu'à consistance sirupeuse.

L'isodulcite brute ainsi obtenue est reprise par l'alcool anhydre; après concentration, le sirop ne tarde pas à déposer des cristaux, surtout si l'on a soin d'ensemencer les liqueurs avec un peu d'isodulcite cristallisée provenant d'une opération antérieure.

Le produit est alors essoré à la trompe et purifié par une seconde cristallisation dans l'alcool à 95° et, s'il y a lieu, par un traitement au noir animal.

Les eaux mères, concentrées de nouveau dans le vide, peuvent fournir encore, surtout par addition d'alcool amylique, une certaine quantité d'isodulcite brute, assez fortement colorée, mais facile à purifier par une série de cristallisations dans l'alcool ordinaire.

Le rendement total est de 15^{gr} à 20^{gr} d'isodulcite pure par kilogramme de graines; les résidus sirupeux, assez abondants, peuvent être utilisés à la préparation du méthylfurfurol.

Transformation de l'isodulcite en méthylfurfurol. — Lorsqu'on distille l'isodulcite avec de l'acide sulfurique étendu, au bain d'huile, et dans les mêmes conditions où l'on se place habituellement pour préparer le furfurol ordinaire, on obtient un liquide très odorant qui, à la rectification, se sépare aussitôt en deux parties : la couche inférieure, d'apparence huileuse, est absolument sem-

blable, par son aspect, au furfurol ; après dessiccation sur le chlorure de calcium, elle distille entièrement à 185°-186° et par conséquent ne renferme qu'une seule espèce de matière.

Les rendements sont faibles et n'atteignent pas ordinairement un dixième du poids de l'isodulcite employée, mais la netteté de la réaction, et surtout la pureté remarquable du produit obtenu, donnent une preuve manifeste qu'il s'agit bien d'un dérivé direct de l'isodulcite, présentant avec celle-ci des rapports intimes de constitution.

Le liquide huileux qui se forme ainsi est rigoureusement identique au méthylfurfurol des varechs : en effet, ces deux composés entrent en ébullition à la même température ; ils donnent avec l'ammoniaque des amides cristallisées qui fondent en même temps sur le bloc ; ils prennent au contact de l'acide sulfurique et de l'alcool la même coloration verte intense ; enfin on a trouvé, pour le produit dérivant de l'isodulcite, une densité de vapeur qui correspond d'une manière très satisfaisante à la formule $C^6H^6O^2$ du méthylfurfurol.

Matière	$0^{gr},1504$
Température	310°
Gaz dégagé à 17° et $750^{mm},7$ (corr.)	$31^{cc},9$
Densité trouvée	3,91
Densité calculée	3,81

Les trois méthylfurfurols connus représentent donc une seule espèce chimique ; la meilleure manière d'obtenir cette substance, presque immédiatement pure, est sans contredit de distiller, conformément aux indications qui précèdent, un sirop brut d'isodulcite avec un excès d'acide sulfurique, étendu de manière à marquer environ 20° à l'aréomètre de Baumé.

Les graines d'Avignon entières, ainsi que le bois jaune, donnent par le traitement sulfurique un mélange de mé-

thylfurfurol et de furfurol ordinaire, ce dernier provenant sans doute des principes gommeux, insolubles dans l'alcool, qui, dans le bois ou les graines, accompagnent la matière colorante; leur emploi est donc moins avantageux que celui des sirops dont nous venons de parler.

Néanmoins la production si facile du méthylfurfurol dans la déshydratation de l'isodulcite fournit un moyen très simple de caractériser ce sucre dans les mélanges qui en renferment : il suffit par exemple de distiller une cinquantaine de grammes de bois de quercitron avec autant d'acide sulfurique et 150gr d'eau environ, puis de rectifier le liquide obtenu, pour avoir quelques gouttes de furfurol brut qui, additionné d'alcool et d'acide sulfurique concentré, donne immédiatement la coloration verte caractéristique du méthylfurfurol.

Ce procédé de recherche, applicable aux extraits aussi bien qu'aux plantes entières, présente l'avantage de ne pas exiger la séparation en nature de l'isodulcite, dont la cristallisation est souvent fort lente et parfois impossible, lorsqu'elle est mélangée à d'autres principes très solubles.

Il résulte évidemment de ce qui précède que les varechs doivent contenir quelque glucoside à base d'isodulcite, en même temps que de l'arabinose, de la xylose, ou plutôt une gomme capable de donner naissance, par hydratation, à l'un de ces sucres isomériques.

Constitution du méthylfurfurol. — Nous avons vu précédemment que l'isodulcite est le dérivé ω méthylé de l'arabinose ou de la xylose, ce qui conduit à représenter sa structure moléculaire par la formule

$$\underset{(4)}{CH^3\text{-}CHOH}\text{-}\underset{(3)}{CHOH}\text{-}\underset{(2)}{CHOH}\text{-}\underset{(1)}{CHOH}\text{-}CHO.$$

Or, la transformation de ce produit en méthylfurfurol ne peut s'expliquer que par la production d'un anhydride entre les groupes alcooliques (1) et (4); le méthylfurfurol

lui-même est donc le dérivé (4) méthylé du furfurol ordinaire, ainsi que l'exprime la formule suivante :

$$\begin{array}{ccc} & CH-CH & \\ & \| \quad \| & \\ CH^3-C & & C-CHO. \\ & \diagdown \; \diagup & \\ & O & \end{array}$$

Les mêmes considérations montrent que le méthylfurfurol renferme bien son groupe aldéhydique dans la même position que son homologue inférieur ; enfin il est évident que la formule précédente fait connaître la structure de l'acide méthylpyromucique et de l'acide méthylfurfuracrylique, en même temps que celle du méthylfurfurol.

Hill et Hendrixson ont tout récemment donné une vérification assez élégante des résultats qui précèdent ([1]) : en traitant l'acide méthylpyromucique par le brome, en solution aqueuse, ces auteurs ont obtenu un acide acétonique renfermant $C^5H^6O^3$ et identique à l'acide acétylacrylique déjà décrit par Wolff ([2]).

Cette réaction, toute semblable à celle qui donne l'aldéhyde fumarique en partant de l'acide pyromucique, exige que le produit initial renferme un méthyle au voisinage de la liaison d'anhydride : le méthylfurfurol est donc bien réellement méthylé dans la position (4).

Remarquons enfin, en terminant, que la concordance de tous ces résultats vient fournir un nouvel appui à la formule de l'isodulcite, admise à la suite des travaux de Fischer et Tafel, de Will et Peters, de Herzig et de Rayman.

Conclusions.

En résumé, les recherches qui précèdent nous permettent d'établir un certain nombre de faits nouveaux

---

([1]) *Berichte,* t. XXIII, p. 452.
([2]) *Ibid.*, t. XX, p. 426.

touchant à la constitution de quelques dérivés furfuriques et à leurs relations avec les matières sucrées.

1° Le fucusol de Stenhouse est un mélange de furfurol ordinaire et de méthylfurfurol, identique à celui que l'on rencontre dans le goudron de bois.

2° Le méthylfurfurol prend naissance dans la déshydratation de l'isodulcite, et, par ses réactions colorées, peut servir à reconnaître cette dernière substance dans l'analyse immédiate des plantes.

3° Le méthylfurfurol présente la constitution du (1) aldéhyde (4) méthylfurfurane.

4° Enfin, j'ai fait connaître une méthode qui permet d'extraire facilement l'isodulcite des graines jaunes et qui peut servir avec avantage à la préparation du méthylfurfurol.

RECHERCHES SUR L'ÉLASTICITÉ DES SOLIDES ET LA COMPRESSIBILITÉ DU MERCURE;

Par M. E.-H. AMAGAT.

Les recherches relatives à la compressibilité des fluides entraînent nécessairement celle de la déformation des enveloppes, l'une des plus délicates de la Physique expérimentale et qui, comme on le sait, a présenté jusqu'ici d'assez grandes incertitudes.

On s'est trouvé en face d'une difficulté tout à fait analogue à celle que présente la dilatation des enveloppes dans l'étude de la dilatation des liquides, et il paraît assez naturel de chercher à résoudre la question par des méthodes analogues; si cela n'a été fait, c'est sans doute parce que les difficultés expérimentales sont beaucoup plus grandes dans le second cas que dans le premier.

Une méthode paraît tout indiquée, la plus simple en principe et qui cependant n'a été appliquée que dans ces derniers temps : elle consiste à déduire la compressibilité cubique d'un solide du raccourcissement éprouvé par une tige de la même matière, comprimée de toutes parts dans un liquide, de même qu'on déduit la dilatation cubique de la dilatation linéaire ; à la vérité, cette méthode a été abandonnée pour les dilatations; mais on pourrait sans doute en obtenir de bons résultats en s'y prenant convenablement : il faudrait déterminer la dilatation linéaire d'un cylindre de verre assez long qu'on transformerait lui-même ensuite en réservoir de thermomètre, de manière à ne modifier son coefficient de dilatation que sur une partie insignifiante de sa longueur.

On pourrait également chercher à tourner la difficulté au moyen d'un artifice analogue à celui qu'ont imaginé Dulong et Petit pour la dilatation du mercure : concevons dans deux tubes de verre verticaux très résistants, disposés en forme de vases communiquants, deux liquides de compressibilités différentes; déterminons le rapport des hauteurs des deux colonnes, d'abord sous la pression normale, puis en comprimant également les deux liquides par la partie supérieure, ce rapport variera avec celui des densités, et il est facile d'en déduire une relation entre les deux coefficients de compressibilité; en prenant ensuite successivement dans un même piézomètre les compressibilités apparentes des deux liquides, on obtiendra la différence des coefficients absolus, qui se trouveront ainsi déterminés par deux relations à deux inconnues. J'ai fait quelques tentatives dans cette voie, mais je n'ai pas tardé à reconnaître que, pour arriver à de bons résultats, il faudrait opérer avec des tubes de hauteur telle que les expériences seraient difficilement réalisables.

La méthode généralement suivie consiste à déterminer la variation de volume intérieur d'un réservoir piézomé-

trique comprimé par l'extérieur, et à déduire de cette variation la valeur du coefficient de compressibilité au moyen de la formule théorique donnant la déformation dans ce cas; or, quel que soit, au point de vue purement mathématique, le mérite de la théorie générale de l'élasticité, les formules auxquelles elle conduit n'ont jamais été considérées comme comportant un degré d'exactitude suffisant pour rendre superflue toute vérification expérimentale; d'autre part, il entre dans ces formules un coefficient (dit *coefficient de Poisson*) auquel, depuis les travaux de Wertheim, on a attribué une valeur absolument erronée.

La déformation des piézomètres deviendra un élément facile à déterminer si l'on connaît avec certitude le coefficient de compressibilité d'un liquide; le mercure est tout indiqué dans ce but. L'ensemble des recherches que je vais exposer me conduira donc tout naturellement à la détermination de la compressibilité du mercure comme conséquence de celle du verre et du cristal. Toutefois, je n'ai point borné là les présentes recherches, et j'ai étudié l'élasticité d'un certain nombre de métaux, principalement en vue d'examiner le point relatif à la valeur du coefficient de Poisson.

La première chose que j'ai cru devoir faire a été la vérification des formules générales auxquelles conduit la théorie; en réalité, les vérifications résultant de ce travail sont de deux sortes : les premières, par l'exposition desquelles je commencerai, consistent à vérifier directement des faits tirés de la comparaison des formules donnant, dans différents cas, les variations de volume intérieur ou extérieur de réservoirs piézométriques de forme géométrique donnée; les secondes résulteront de la concordance des résultats obtenus par des méthodes basées sur des combinaisons différentes de ces formules et notamment sur la

concordance de ces résultats avec ceux obtenus par une méthode indépendante de toute théorie.

Comme il importe de réaliser aussi exactement que possible la forme géométrique supposée par la théorie, j'ai adopté pour ces recherches la forme du cylindre circulaire à bases planes; les cylindres qui m'ont servi ont tous (sauf celui de plomb) été percés et travaillés au tour dans des barreaux choisis de manière à présenter les garanties d'homogénéité qu'il est possible d'obtenir; les barreaux d'acier, en particulier, ont été préparés spécialement, grâce à l'obligeance de M. Grobot, directeur des Aciéries de la Marine d'Assailly, qui a fait lui-même des recherches intéressantes sur la structure de ce métal.

La forme sphérique dont je me suis servi dans quelques cas est difficile à réaliser; de plus, la nécessité de souder deux hémisphères, travaillées à part, nuit beaucoup à l'homogénéité de l'ensemble.

Malheureusement, il est difficile d'obtenir au tour des cylindres réguliers d'une grande longueur; pour un diamètre intérieur de $0^m,02$, je n'ai pas cru devoir dépasser $0^m,70$; il serait certainement préférable de les obtenir plus longs, afin de réduire autant que possible l'effet de la perturbation produite aux extrémités par la rigidité des fonds; cette perturbation pourrait, du reste, être déterminée comme il suit : on répéterait successivement une mesure déterminée, par exemple celle de la variation de volume intérieur, par la traction d'un poids donné, sur des cylindres ayant rigoureusement le même diamètre et la même épaisseur, mais des longueurs très différentes : la perturbation aux extrémités resterait la même; par suite, elle serait entièrement déterminée; le temps ne m'a point permis de faire ces essais, mais il résulte de l'ensemble des résultats que l'on verra dans la suite que cette perturbation a dû être très faible.

J'aurais pu employer, comme l'a fait Wertheim, des

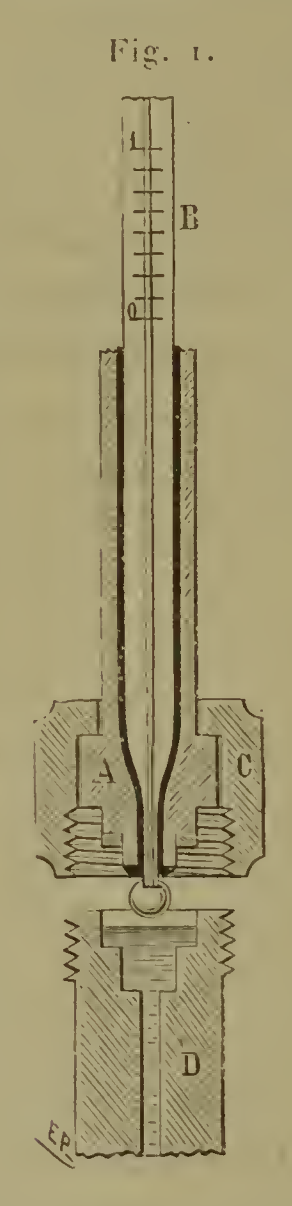
cylindres étirés, qu'on peut obtenir longs et étroits ; mais ces tubes ne sont jamais rigoureusement cylindriques, et, en outre, le fait même d'avoir été étirés ne peut être que très nuisible au point de vue de l'homogénéité.

Pour transformer les cylindres en piézomètres, il faut les munir de fonds plans ; ces fonds ont été emboîtés et soudés à la soudure ordinaire, et non point brasés ; la brasure, en effet, nécessiterait de porter les extrémités à une très haute température, qui déformerait les cylindres et leur enlèverait de l'homogénéité.

Le fond supérieur porte un prolongement cylindrique à trou étroit, sur lequel on visse la garniture dans laquelle sont mastiquées les tiges graduées. Ce masticage doit être fait de manière qu'il ne reste aucune bulle d'air dans les interstices, desquels il pourrait être difficile de les faire sortir quand on fait bouillir l'eau des cylindres pour les purger ; la figure ci-contre (*fig.* 1) montre la disposition adoptée : le tube divisé B est étiré en pointe dépassant légèrement la garniture A à la partie inférieure, où le masticage, tracé en noir sur le dessin, se termine par un bourrelet circulaire. Avant de mettre le tube en place, on le remplit d'eau bouillie par aspiration ; puis, plaçant le doigt sur la garniture de la partie supérieure et opérant comme avec une pipette ou un compte-gouttes, on laisse écouler un peu d'eau, de manière à former la goutte qu'on a figurée suspendue à la pointe ; on plonge alors cette pointe dans l'eau remplissant la chambre de la garniture inférieure D, et l'on fait le joint au moyen de l'écrou C. L'eau du cylindre ayant été préalablement purgée par ébullition, il ne reste, en opérant ainsi, aucune bulle gazeuse, à la condition que la rondelle de cuir du joint ait été préalablement durcie par compression, de manière à ne plus renfermer d'air ; on peut se servir avantageusement, pour faire des joints très propres, même pour des pressions extrêmement fortes, de la matière appelée dans le commerce *celluloïde ;*

dans le cas actuel, les rondelles de cuir ont, de plus, l'inconvénient de rendre l'eau légèrement graisseuse; par suite, le mouillage ne se fait plus régulièrement dans les tiges, qui doivent être entretenues dans un état de propreté absolu.

Fig. 1.



Au moment de faire les expériences, on règle le niveau de l'eau dans la tige divisée en la faisant écouler sous une légère pression, par le joint, que l'on desserre avec précaution.

Les dispositions et précautions qui viennent d'être décrites s'appliquent à tous les cylindres métalliques dont il sera question dans la suite de ce travail; je reviendrai, plus loin, sur les pièces spéciales qui ont été ajoutées en vue des expériences de traction, ainsi que sur la construction des piézomètres en verre et en cristal.

1° *Vérification des formules.*

La variation de volume d'un cylindre circulaire à bases planes est donnée par la relation

$$dV = \alpha V \frac{3(1-2\mu)(P_1 R_1^2 - P_0 R_0^2) + 2(1+\mu)(P_1 - P_0)}{R_0^2 - R_1^2} \times \frac{R_1^2 R_0^2}{R},$$

dans laquelle P_0 et P_1 sont les pressions intérieure et extérieure, R_0 et R_1 les rayons intérieur et extérieur, et R un rayon quelconque compris en R_0 et R_1 et correspondant au volume V, dont dV est la variation; μ est le coefficient de Poisson et α celui d'allongement.

On tire de cette relation :

1° En faisant $P_0 = 0$, $P_1 = P$ et $R = R_0$, la variation de volume intérieur par pression extérieure P

$$dV_0 = \frac{-(5-4\mu)R_1^2}{R_1^2 - R_0^2} V_0 P;$$

2° En faisant $P_0 = P_1 = P$ et $R = R_0$, la variation de volume intérieur par pression égale P dans tous les sens

$$dV_0 = -3\alpha(1-2\mu) V_0 P;$$

3° En faisant $P_1 = 0$, $P_0 = P$ et $R = R_1$, la variation de volume extérieur par pression intérieure P

$$dV_1 = \frac{+(5-4\mu)R_0^2}{R_1^2 - R_0^2} V_1 P$$

Mais, comme on a $\frac{V_1}{V_0} = \frac{R_1^2}{R_0^2}$, on arrive, en remplaçant dans la valeur de dV_1, V_1 par $V_0 \frac{R_1^2}{R_0^2}$, à retrouver, sauf le signe, la première valeur de dV_0, c'est-à-dire que la variation de volume intérieur par pression extérieure est la même que la variation de volume extérieur par pression intérieure.

Il résulte immédiatement des relations ci-dessus que, si elles sont l'expression exacte des faits, on devra pouvoir faire les vérifications suivantes :

1° Pour deux cylindres homogènes de même nature, de même longueur, de même rayon intérieur et de rayons extérieurs différents R_1 et R'_1, le rapport des variations de volume intérieur pour une même pression extérieure sera

$$\frac{dV_0}{dV'_0} = \frac{R_1^2(R'^2_1 - R_0^2)}{R'^2_1(R_1^2 - R_0^2)};$$

2° Ce rapport est aussi celui des variations de volume extérieur par pression intérieure;

3° Les deux cylindres, comprimés simultanément par l'extérieur et l'intérieur, subiront la même variation de volume intérieur; c'est-à-dire que cette variation est indépendante de l'épaisseur;

4° Pour un cylindre donné et pour une même pression, la variation de volume intérieur par pression extérieure est égale à la variation de volume extérieur par pression intérieure.

L'appareil que j'ai fait construire pour ces vérifications est représenté *fig.* 2; sauf de notables modifications de construction, c'est, en double, le dispositif de Regnault : les deux cylindres y sont placés côte à côte; ils reçoivent donc rigoureusement la même pression, ils sont à la même température et subissent de la même façon les effets provenant de ses variations, conditions évidemment très avantageuses dans des expériences comparatives.

Les deux tiges graduées placées postérieurement sont celles des cylindres; ceux-ci sont fixés au couvercle boulonné, par leur prolongement supérieur, au moyen de boîtes à cuirs dont on voit les écrous ; le tout peut être complètement démonté sans toucher à aucun masticage. La pression, venant d'un réservoir à air comprimé, est distribuée au moyen d'une pièce portant plusieurs robinets

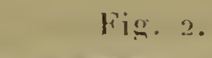


Fig. 2.

que l'on voit à droite, sur un support complètement à part; elle est amenée par des tubes de cuivre flexibles. Cette disposition, plus commode que celle de Regnault, évite en même temps la rupture des tiges qui se produit souvent dans son appareil, à cause de la rigidité des pièces.

Dans le cas où l'on doit mesurer la déformation extérieure des cylindres, ceux-ci sont enveloppés chacun d'un second cylindre vissé sur la face inférieure du couvercle et fermés par le bas; l'espace annulaire ainsi formé communique avec les deux tiges graduées que l'on voit à la partie antérieure et qui jouent ainsi le rôle du tube correcteur de l'appareil de Jamin.

Il serait superflu de décrire ici la marche des opérations ayant pour but de comprimer les cylindres extérieurement, intérieurement ou dans les deux sens à la fois, ainsi que la lecture des variations de volumes. Pour éviter, autant que possible, la complication due aux petites variations de température, déjà compensée en partie par la disposition symétrique de l'appareil, j'ai employé un artifice qui pourrait être utilisé avantageusement dans beaucoup de cas analogues et qui consiste à opérer à une température très voisine de celle du maximum de densité de l'eau; dans ces conditions, le coefficient de dilatation de l'eau est sensiblement nul, et il en est de même de l'effet thermique dû à la compression, du moins dans les limites de pression dont il s'agit ici, lesquelles n'ont pas dépassé 7^{atm}.

Le grand réservoir de fonte contenant les cylindres était lui-même placé dans un second réservoir cylindrique et l'espace annulaire était rempli de sciure de bois; du reste les expériences ont été faites par une température ambiante assez voisine de 4°.

On remarquera enfin que l'effet dû à la compressibilité de l'eau, qui n'intervient que dans le cas où l'on estime la déformation intérieure des cylindres pressés dans les

deux sens, se trouve complètement annulé, puisque les deux volumes intérieurs des cylindres comparés sont rigoureusement égaux. Les rayons intérieurs et extérieurs des cylindres avaient été déterminés par le poids du volume d'eau qu'ils contiennent et par le poids du volume d'eau qu'ils déplacent avant que les fonds soient soudés.

Le Tableau que voici résume l'ensemble des résultats.

Valeurs de $\frac{R_1^2(R_1'^2 - R_0^2)}{R_1'^2(R_1^2 - R_0^2)}$ déduites

Cylindres.	des dimensions des cylindres.	des variations de volume intérieur.	des variations de volume extérieur.	Rapport des compressibilités apparentes de l'eau.
Acier. 1re paire	1,972	1,980	1,985	1,009
Acier. 2e paire	3,312	3,274	3,266	0,994
Bronze	1,395	1,420	1,420	1,003

Rapport des variations de volume extérieur et intérieur $\frac{dV_1}{dV_0}$.

Cylindre.	Acier.	Cylindre.	Bronze.
N° 1	1,005	N° 1	1,000
N° 2	1,005	N° 2	1,006
N° 3	1,000		

Les cylindres d'acier qui ont été groupés en deux paires avaient $1^{cm},116$ de rayon intérieur, leurs rayons extérieurs étaient $1^{cm},189$, $1^{cm},274$ et $1^{cm},426$.

Les deux cylindres de bronze avaient $1^{cm},703$ de rayon intérieur, les rayons extérieurs étaient $1^{cm},905$ et $2^{cm},008$.

On voit, par le Tableau ci-dessus, que les quatre points qu'on s'était proposé de vérifier le sont avec une approximation aussi grande qu'on pouvait l'espérer. On remarquera que ces vérifications, ne portant que sur des rapports,

ne vérifient point les valeurs absolues de dV, mais seulement la forme de son expression dans les différents cas à un facteur constant près; elles sont donc nécessaires, mais non absolument suffisantes; elles conduisent toutefois à une très grande probabilité pour la valeur absolue; mais nous verrons par la suite plusieurs vérifications d'un autre ordre, et telles que l'ensemble est absolument satisfaisant. On remarquera encore que la paire de cylindres de bronze qui ont été coulés tous deux ensemble verticalement et, par suite, ont certainement une structure différente dans le sens transversal et dans le sens longitudinal, ont cependant donné d'aussi bons résultats que les paires de cylindres d'acier qui, au point de vue de l'homogénéité, sont certainement dans de bien meilleures conditions; peut-être suffit-il, pour la vérification des rapports en question, que les cylindres comparés aient la même élasticité deux à deux, dans chaque sens séparément; peut-être aussi la différence d'élasticité dans les deux sens est-elle trop faible pour mettre les cylindres dans un cas notablement différent de celui pour lequel l'usage des formules serait rigoureusement légitime.

2° *Élasticité du verre et du cristal.*

Je n'ai pas cru devoir suivre pour ces corps la méthode déjà employée par Wertheim, sur les indications de Regnault, à cause de la difficulté qu'on éprouve à mesurer avec précision l'allongement d'un tube de verre soumis à la traction; cette mesure, déjà délicate avec des cylindres métalliques réguliers, se complique dans le cas actuel d'effets possibles de redressement des tubes, qui ne sont jamais rigoureusement droits.

La méthode que j'ai suivie consiste à remplacer cette mesure d'allongement par celle de la variation de volume intérieur du même tube comprimé par l'extérieur; cette

variation de volume est donnée par la relation

$$(1) \qquad dV = \alpha \frac{(5 - 4\mu)}{R_1^2 - R_0^2} V_0 P$$

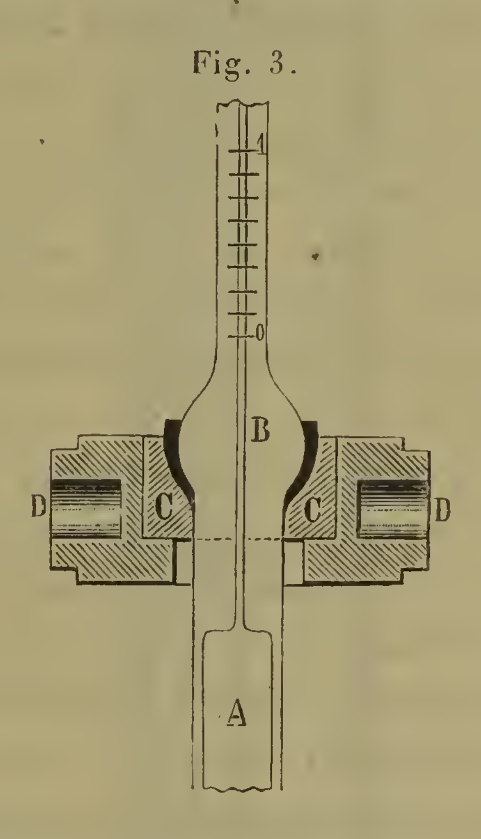
et la variation du même volume par traction est

$$(2) \qquad dV' = \alpha (1 - 2\mu) V_0 P'.$$

Dans ces relations, tout est donné par l'expérience, sauf μ et α qui, par suite, sont déterminés.

Les tubes que j'ai employés ont été étirés dans ce but avec soin, à l'usine Guilbert-Martin ; on a choisi dans de grandes longueurs les parties les plus régulières comme diamètre et comme rectitude ; ces parties, recuites comme il convient, n'ont point été redressées au chalumeau ; elles

Fig. 3.



étaient aussi régulières et aussi droites que peuvent l'être des tubes de verre. Je les ai fait transformer par M. Alvergniat en longs piézomètres, qui ne sont, en réalité, que des thermomètres à mercure dont les réservoirs cylindriques ont 1^m de longueur ; on les a même faits à bases sensiblement planes, comme l'indique la figure ci-dessus (*fig.* 3), qui montre en demi-grandeur d'exécution les

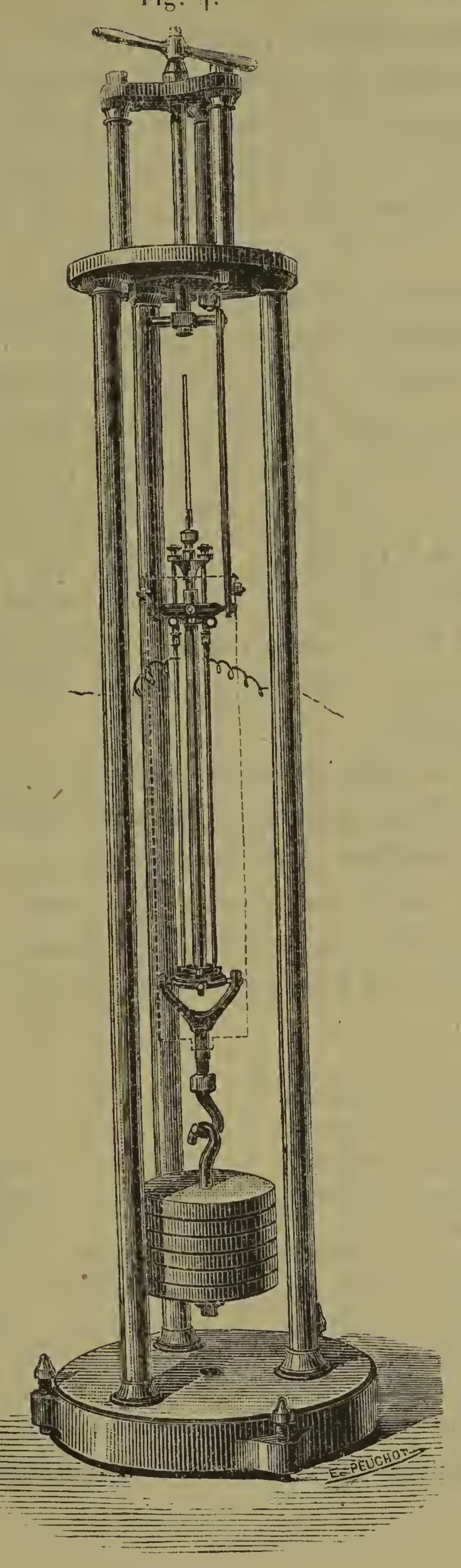
détails de l'extrémité supérieure de l'un de ces instruments; au-dessus des bases planes est une partie cylindrique massive suivie d'un renflement prolongé par la tige graduée; j'ai à peine besoin de faire remarquer l'avantage de cette disposition sur celle de Wertheim, qui, pour les expériences de traction, mastiquait le tube par ses deux bouts dans des garnitures métalliques; dans ce cas, en effet, la partie effective du tube à laquelle répondent les variations de volume est mal définie; de même il y a avantage à remplacer l'eau par le mercure pour le remplissage des tubes, à cause de la petitesse du coefficient de dilatation de ce liquide, sauf le cas, bien entendu, où l'on opère vers 4°, ce qui ne peut pas toujours se faire facilement. L'usage du mercure évite encore l'erreur pouvant provenir des différences de mouillage des parois intérieures de la tige graduée, lesquelles sont d'autant plus à craindre que le diamètre est plus petit, ce qui est le cas dans lequel on se trouve avec les tubes de verre plutôt qu'avec le cylindre métallique dont le volume et, par suite, les variations de volume sont plus considérables.

Le renflement B est retenu par l'intermédiaire d'un cuir embouti (tracé en noir dans la figure) dans une pièce en bronze CC, retenue et supportée elle-même par une seconde pièce DD, qui constitue l'anneau intérieur d'une suspension à la Cardan. Une disposition tout à fait semblable, mais renversée, a lieu à la partie inférieure, sauf, bien entendu, la tige divisée et le trou capillaire dans la partie massive; les pièces CC sont coupées par un plan vertical en deux parties pouvant s'enlever séparément de manière à laisser passer les renflements dans les orifices des pièces DD; ce dispositif ne sert, du reste, qu'aux expériences de traction, qui se font au moyen de l'appareil représenté ci-contre (*fig.* 4).

Sur cette figure, c'est un cylindre métallique qui a été représenté; on voit à ses deux extrémités les suspensions



Fig. 4.



à la Cardan, dont les pièces DD de la figure précédente sont l'anneau intérieur, mais qui, dans ce cas, sont soudées directement au cylindre; à droite et à gauche, sur toute la longueur du cylindre, on voit un dispositif symétrique destiné aux mesures d'allongement et qu'il faut, dans le cas des tubes de verre ou de cristal, supposer supprimé.

Les disques de plomb formant la charge qu'on voit à la partie inférieure reposent d'abord sur un support placé sur le socle et qu'on n'a pas figuré; on produit la traction en soulevant le tout au moyen d'une vis entraînée par un écrou muni de deux bras qu'on voit tout en haut, et dont le mouvement de rotation est empêché par une clavette verticale; de cette façon, et grâce aux suspensions à la Cardan, la traction se fait sans aucun soubresaut ni secousse, et l'on évite la rupture des tubes; du reste, les charges n'ont pas dépassé 750gr par millimètre carré de section annulaire.

Pendant les opérations, les tubes de verre sont entourés par un manchon, également en verre, retenu par des bouchons de caoutchouc à ses deux extrémités, et traversé par un courant d'eau à température constante.

Voici les dimensions des quatre tubes de cristal employés; celles des tubes de verre étaient à peu près les mêmes :

Tubes.	Volume V en grammes de mercure.	Volume v d'une division de la tige.	$\frac{v}{V}$.	R_1 en millimètres.	millimètres.	Densité à 22°.
	gr	gr		mm	mm	
N° 1.....	1281,0	0,002885	0,0000022521	6,432	5,454	2,839
N° 2.....	1205,6	0,002975	0,0000024676	6,234	5,030	2,839
N° 3.....	1126,9	0,002939	0,0000026078	6,023	5,110	»
N° 4.....	1255,2	0,002933	0,0000023370	6,352	5,393	2,840

La longueur effective des quatre tubes, qui, du reste, n'entre pas dans les calculs, était sensiblement de 1m.

Les rayons intérieurs ont été déduits du poids du mercure occupant dans chaque tube une longueur déterminée (toute la longueur moins quelques millimètres). On a coupé les tubes aux deux bouts, près des bases planes, on a dressé ces bouts et l'on a déterminé, par perte de poids dans l'eau, le volume des cylindres ainsi obtenus; de ce volume et de la valeur du rayon intérieur, on a déduit celle du rayon extérieur; on a profité de la valeur des pertes de poids dans l'eau pour déterminer les densités données au Tableau : ces densités ont été prises à 22° et rapportées à l'eau à la même température.

Les expériences ayant pour but de terminer la déformation intérieure par pression extérieure ont été faites suivant la méthode ordinaire. Je ne décrirai point l'appareil qui a servi, parce qu'il ne présente rien de particulier; la pression fournie par un réservoir à air comprimé a varié de 1 à $7^{atm},5$.

Voici le Tableau de déterminations numériques, qui sont des moyennes de quatre ou cinq séries d'expériences faites dans de bonnes conditions et bien concordantes :

Cristal.

Tubes.	Déformation intérieure par pression extérieure de 6^{atm},403. Ascension du mercure dans les tiges, en divisions.	$\frac{dV}{V}$.	$\frac{dV}{p\,dV}$.	Déformation intérieure par traction. Charge en atmosphères par millimètre carré.	Dépression du mercure dans les tiges, en divisions.	$\frac{dV}{V}$.	$\frac{dV}{pV}$.
N° 1.......	64,6	0,00014548	0,000022726	mm 0,53937	18,92	0,00042608	0,00000078996
N° 2.	60,1	0,00014830	0,000023161	0,58083	19,02	0,000046933	» 80804
N° 3.......	57,0	0,00014864	0,000023214	0,61606	18,92	0,000049339	» 80088
				0,73733	22,67	0,000059111	» 80180
N° 4..... .	62,4	0,00014582	0,000022775	0,5557	19,25	0,000044987	» 80960
				0,66505	22,98	0,000053904	» 80752

Il a été tenu compte, dans les calculs, de la variation de la hauteur du mercure dans les tiges divisées.

La température moyenne des expériences a été de 15° pour les tubes de verre et de quelques degrés de plus pour ceux de cristal.

Voici maintenant les résultats définitifs calculés avec les moyennes générales de toutes les séries :

Cristal et verre.

Tubes.		Coefficients de Poisson.	Coefficients d'allongement.	Coefficients de compressibilité cubique.
Verre	N° 1.......	0,2476	0,000001434	0,000002202
	N° 2.......	0,2450	0,000001437	0,000002200
	N° 3.......	0,2428	0,000001419	0,000002190
	Moyenne...	0,2451	0,000001430	0,000002197
Cristal	N° 1.......	0,2538	0,000001604	0,000002369
	N° 2.......	0,2481	0,000001603	0,000002423
	N° 3.......	0,2534	0,000001624	0,000002403
	N° 4.......	0,2443	0,000001580	0,000002424
	Moyenne...	0,2499	0,000001602	0,000002405

Les résultats relatifs aux tubes de même espèce sont, comme on le voit, fort peu différents ; ces tubes étaient de constitution aussi identique qu'on peut les obtenir ; je reviendrai plus loin sur les valeurs du coefficient de Poisson, consignées à ce Tableau.

Les tubes de verre étaient de même nature que celui des appareils qui ont servi à mes expériences sur les liquides et sur les gaz ; j'ai adopté pour toutes les corrections le nombre 0,0000022.

3° *Élasticité des métaux.*

Pour l'étude des métaux, j'ai suivi la méthode qui vient d'être décrite, mais j'ai opéré aussi en suivant celle de

Wertheim, parce que dans ce cas la régularité des cylindres permet d'obtenir une mesure assez exacte de leur allongement; si l'on examine, en effet, les Tableaux donnés par ce physicien, on verra que les résultats obtenus avec le cristal sont les moyennes de chiffres passablement discordants, les différences dépassant souvent le tiers du nombre moyen; pour les tubes métalliques, les différences sont notablement moindres; toutefois, j'ai suivi, pour faire ces mesures, un procédé totalement différent de celui qu'on suit généralement.

Les expériences de traction ont été faites avec le même appareil que les précédentes (*fig*. 4), sauf quelques modifications et le dispositif relatif à la mesure de l'allongement.

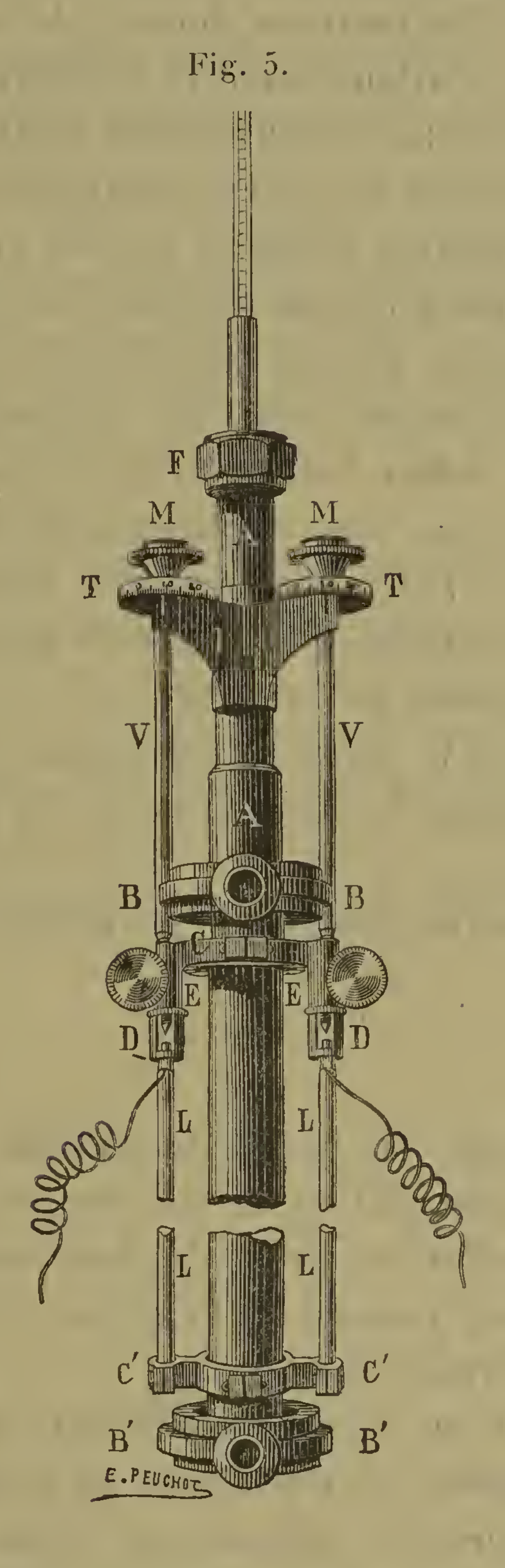
Pour les fortes charges qui, avec les cylindres d'acier, ont atteint 700^{kg}, on avait remplacé les disques de plomb, qui n'auraient pas pu tenir entre les montants, par une romaine soigneusement vérifiée et dont l'anneau de charge était engagé dans un crochet vissé dans un trou qu'on voit au centre du socle.

Le détail des pièces destinées aux mesures d'allongement est représenté *fig*. 5 : BB et B′B′ sont les anneaux intérieurs des suspensions à la Cardan (pièces DD de la *fig*. 3); ils sont soudés sur le pourtour des cylindres au niveau des fonds formant les bases, de sorte que ces fonds ne subissent aucune traction; la soudure, pour les raisons déjà dites, est faite à la soudure ordinaire.

Deux tringles d'acier LL, symétriquement placées, sont rendues solidaires de la partie inférieure du cylindre au moyen d'un collier C′C′, évidé intérieurement en biseau, de manière à rétrécir autant que possible le cercle suivant lequel il est serré sur le cylindre, tout en lui conservant une stabilité suffisante; à la partie supérieure, un collier semblable CC porte les écrous E, E, de deux vis micrométriques V, V, munies de tambours divisés T, T et d'index I, I.

En faisant mouvoir ces vis au moyen des têtes molletées M, M, on amène leurs pointes inférieures à toucher les sections droites des tiges LL guidées librement par des

Fig. 5.



pièces d'ivoire D, D solidaires des écrous E, E; on ferme par ce contact les circuits des deux piles traversant chacun un galvanomètre, qui indique exactement le moment où le contact se fait. Quand les cylindres s'allongent sous

l'effort de la traction, les tringles suivent le collier C′C′ et les circuits sont rompus ; on mesure l'allongement par la rotation des vis nécessaire pour rétablir les contacts.

L'exactitude des mesures dépend de la régularité avec laquelle se font l'allongement et le déplacement des colliers, qui doivent être bien parallèles à l'axe du cylindre ; la plus petite déviation du plan des colliers fait varier en sens contraire les mesures fournies par les vis qui sont dans des azimuts diamétralement opposés ; on prend la moyenne des deux mesures qui ne doivent que très peu différer quand tout fonctionne bien. On remarquera, du reste, qu'il n'y a pas même lieu de craindre que le moment du contact ne soit pas très rigoureusement indiqué par le galvanomètre, car, les deux contacts successifs se faisant dans les mêmes conditions, la mesure porte sur une différence qui ne saurait être altérée.

La mesure de la variation de volume intérieur se fait en même temps sur la tige graduée et ne présente ici rien de particulier.

L'allongement est donné par la relation

$$dL = \alpha LP, \tag{3}$$

P étant la charge par unité de section, L la longueur sur laquelle porte l'allongement mesuré, c'est-à-dire la distance des cercles de serrage des deux colliers.

Cette relation, jointe à la relation (2) du paragraphe précédent, détermine α et μ.

Pour obtenir les mêmes coefficients au moyen de la méthode précédente, il n'y a plus qu'à déterminer, avec le même cylindre, la variation de volume intérieur par pression extérieure, et les relations (1) et (2) résolvent la question.

Pendant les expériences de traction, les cylindres sont entourés d'un manchon cylindrique rempli d'eau entre-

tenue à une température constante, ce manchon, figuré sur le dessin en traits ponctués, est supporté par les montants dans lesquels est articulée la suspension à la Cardan supérieure.

On remarquera que la relation (2) suffit si l'on veut avoir seulement le coefficient de compressibilité cubique, car elle donne en bloc la valeur de $\alpha(1 - 2\mu)$, qui est le tiers de ce coefficient ; il suffit donc, pour l'obtenir, de déterminer la variation de volume intérieur par traction ; il en résulte que les valeurs de ce coefficient, données par les deux méthodes, sont forcément identiques; c'est pour cela qu'elles n'ont été inscrites qu'une fois au Tableau comparatif qui suit.

Tous les cylindres métalliques étudiés, sauf celui de plomb, ont été travaillés au tour et montés avec les soins ci-dessus indiqués. Pour le plomb, le travail de tour ne pouvant être exécuté, je me suis contenté d'un tuyau ordinaire choisi aussi régulier que possible et redressé avec soin au moyen d'un mandrin d'acier. Voici le Tableau comparatif des résultats obtenus par les deux méthodes :

	Coefficient de Poisson (μ).			Coefficient de compressibilité cubique.	Coefficient d'élasticité $\left(\frac{1}{\alpha}\right)$.		
	1re méthode.	2e méthode.	Moyenne.		1re méthode.	2e méthode.	Moyenne.
Verre........	0,2451	»	0,2451	0,000002197	6775	»	6775
Cristal........	0,2499	»	0,2499	0,000002405	6242	»	6242
Acier........	0,2694	0,2679	0,2686	0,000000680	20333	20457	20395
Cuivre........	0,3288	0,3252	0,3270	0,000000857	11979	12312	12145
Laiton........	0,3305	0,3236	0,3275	0,000000953	10680	11022	10851
Métal Delta....	0,3330	0,3468	0,3399	0,000001021	12054	11331	11697
Plomb........	0,4252	0,4313	0,4282	0,000002761	1626	1493	1556

La concordance entre les résultats obtenus par les deux méthodes est satisfaisante, surtout si l'on tient compte des nombreuses difficultés de ce genre de recherches; avec les métaux mous en particulier, il est difficile d'éviter les petites déformations permanentes; pour y arriver, on est forcé de restreindre la limite des déformations, ce qui diminue d'autant la sensibilité des méthodes; on voit précisément que la plus grande différence a lieu avec le plomb, mais il est vrai qu'elle peut tenir en partie à ce que le tube de ce métal était moins régulièrement cylindrique.

Somme toute, l'accord entre les résultats fournis par les deux méthodes peut être considéré comme une seconde vérification des formules; je reviendrai plus loin sur l'ensemble de ces résultats.

4° *Détermination directe des coefficients de compressibilité et nouvelle vérification des formules.*

La méthode que j'ai suivie est en principe d'une extrême simplicité; pratiquement elle présente de grosses difficultés; voici en quoi elle consiste : un tube de la substance à étudier, qui peut du reste être plein ou creux, est comprimé de toutes parts par l'intermédiaire d'un liquide dans lequel il est plongé; il se raccourcit, on mesure ce raccourcissement; en le multipliant par 3, on a la diminution de volume et par suite, la pression étant connue, le coefficient de compressibilité cubique.

Ce procédé rappelle donc celui qui consiste à déduire la dilatation cubique de la dilation linéaire; il présente l'avantage d'être indépendant de toute théorie sur l'élasticité; il suppose seulement que le corps reste semblable à lui-même; les résultats qu'il fournit pourront donc servir de vérification aux formules qui ont conduit à ceux qui précèdent. Enfin, comme j'ai pu opérer sous des pressions extrêmement fortes, cette méthode m'a permis de voir si la

compressibilité des enveloppes varie sensiblement avec la pression, ce qui ne pouvait guère être fait avec les méthodes qui viennent d'être décrites.

Pendant que je travaillais aux essais préliminaires, ce qui date de longtemps déjà, j'ai appris qu'en Angleterre, M. Buchanan et M. Tait avaient appliqué la même idée; mais la disposition qu'ils ont adoptée ne permettait pas d'atteindre de fortes pressions; dans leurs expériences en effet, le tube étudié était comprimé dans un cylindre métallique terminé par des manchons de verre à travers lesquels on estimait le raccourcissement au moyen de microscopes; ces manchons ne pouvaient évidemment résister qu'à des pressions très modérées; pour le but que je me proposais, j'ai donc dû chercher une disposition expérimentale totalement différente.

La *fig.* 6 montre une coupe par un plan vertical de l'appareil que j'ai construit pour ces recherches, à $\frac{1}{5}$ d'exécution en restituant la partie coupée.

Le tube étudié a 1^m de longueur; il est placé dans un cylindre d'acier très résistant LL, et maintenu buté contre le boulon NN au moyen d'un ressort TT qui en même temps applique contre l'autre extrémité un plan d'acier rodé A; ce ressort tirant le plan A par l'intermédiaire d'un petit crochet vissé dans celui-ci, est, par des raisons de construction, simplement soudé par l'autre extrémité au boulon NN; il est coupé en deux tronçons par une partie non conductrice, ou peut être remplacé entièrement par un cylindre de bon caoutchouc, ce qui est nécessaire du reste quand on opère avec des tubes métalliques, pour des raisons qu'on verra plus loin.

En regard de A débouche, porté par un boulon CC, un petit piston d'acier DD, rendu étanche au moyen d'une chambre à mélasse BB (comme le petit piston de mon manomètre à pistons libres). Ce piston est entraîné au moyen de deux petits butoirs qu'il porte par une vis à pas fin à

laquelle le boulon CC sert d'écrou, et qu'on fait mouvoir au moyen d'un cadran divisé et molleté FF; cette vis laisse

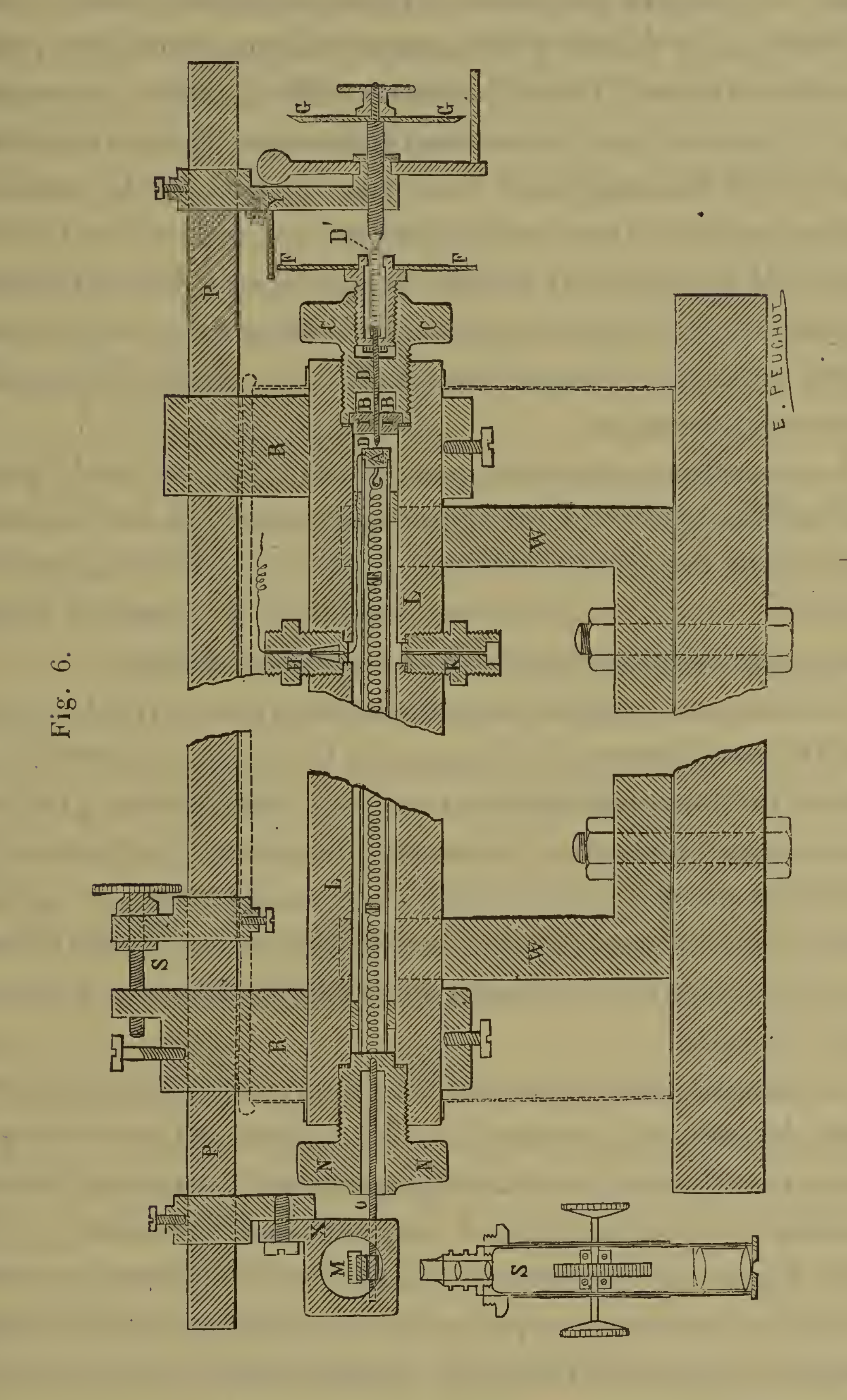


Fig. 6.

passer suivant son axe évidé le prolongement libre du petit piston, dont la section droite D′ vient déboucher en regard de la pointe d'une vis micrométrique.

Cette vis, son cadran divisé GG et son index ne sont autre chose que le dispositif ordinaire d'un sphéromètre dont on a enlevé les pieds et qu'on a rendu solidaire d'un cylindre plein d'acier PP au moyen d'une pièce Y qui porte en même temps l'index du cadran FF. L'autre extrémité du cylindre d'acier porte un microscope S figuré à part, mais qu'il faut supposer vissé sur l'orifice de la pièce X qui est en regard; on voit à travers cet orifice un micromètre M transparent divisé en centièmes de millimètre et que vise le microscope; ce micromètre est porté par une tige d'acier O vissée au fond du boulon évidé NN qu'elle traverse librement.

La pression, transmise par de l'eau, arrive par la pièce latérale K, qu'il faut, de même que celle d'en face H, supposer dans un plan horizontal. La pièce H laisse passer en l'isolant, un fil conducteur amenant le courant d'une pile jusqu'au plan d'acier A auquel il est soudé.

Le courant traverse un galvanomètre et revient au piston DD par la masse de l'appareil : le circuit est donc fermé quand la pointe du piston touche le plan d'acier; on voit maintenant pourquoi le ressort doit être séparé en deux tronçons par un corps isolant, ou entièrement en caoutchouc pour le cas des tubes métalliques; dans ce cas il faut, en outre, que le plan d'acier soit isolé du tube par une rondelle d'ivoire.

Le circuit étant fermé, si l'on vient à produire la pression, le tube se raccourcit et le courant est interrompu; en le rétablissant, on suit le déplacement du plan d'acier; il suffit pour cela de faire mouvoir la vis portant le cadran FF; cette vis fatigue nécessairement beaucoup sous les fortes pressions, et par suite ne saurait servir à faire une mesure; aussi la division du cadran qu'elle porte ne sert-elle que de guide pour faciliter les opérations. La mesure se fait au moyen de la vis micrométrique qui permet de suivre le déplacement du piston au moyen d'un second

circuit électrique, dont la rupture et la fermeture se font entre la pointe de la vis et la section droite D'.

Mais la rupture du premier courant n'est pas due seulement au raccourcissement du tube étudié : il faut tenir compte de l'allongement du cylindre LL et du mouvement des boulons extrêmes sous l'influence de la pression. Pour cela, on suit sur le micromètre M le déplacement de la face du boulon NN contre laquelle bute le tube; ce déplacement est du reste toujours assez petit. D'autre part, il résulte évidemment de la solidarité du microscope et de la vis micrométrique fixés aux deux bouts du même cylindre plein PP que la différence des déplacements observés à la vis est au microscope est précisément égale au raccourcissement du tube, dont la mesure se trouve rendue indépendante de l'allongement du cylindre LL et de tout mouvement dans le même sens du boulon CC.

On comprend pourquoi la tige O portant le micromètre ainsi que le prolongement du piston DD traversent des parties évidées dans la plus grande longueur possible; si la tige O, par exemple, était vissée directement à l'extrémité du boulon NN, voisine du micromètre, celui-ci n'indiquerait que le déplacement de cette extrémité, qui peut différer sensiblement du déplacement de la face contre laquelle bute le tube, tandis qu'avec la disposition adoptée il ne saurait en être ainsi.

A l'autre extrémité, les choses sont nécessairement un peu plus compliquées, mais on a réduit autant que possible la partie de la tige pouvant subir un raccourcissement, pour lequel, du reste, on a fait une correction qui doit rendre l'erreur possible extrêmement petite, étant donnée la longueur totale du tube.

Pendant les expériences, le cylindre LL se trouve placé dans une cuve pleine d'eau, indiquée en traits ponctués, laquelle permet de maintenir la température constante; le cylindre PP', dont il importe que la longueur reste ab-

solument invariable, est protégé contre les variations de température au moyen d'une enveloppe de caoutchouc qu'on n'a pas figurée.

Les expériences ont été poussées régulièrement jusqu'à 2000^{atm}; ayant quelques doutes sur la résistance des filets des boulons extrêmes, je n'ai pas jugé prudent d'aller plus loin, d'autant que la vis mouvant le piston offrait déjà assez de résistance.

Le Tableau qui suit donne la moyenne des résultats obtenus avec le cristal et trois séries faites sur le verre dans de bonnes conditions. Ces résultats sont eux-mêmes les moyennes d'observations faites d'abord en comprimant, puis en décomprimant pour revenir à la pression normale.

La température moyenne a été d'environ 12°.

Limites des pressions, en atmosphères	Verre — Raccourcissement par atmosphère d'un tube de 1^m, en millièmes de millimètre				Verre — Coefficient de compressibilité cubique.	Cristal. — Coefficient de compressibilité cubique.
	1re série.	2e série.	3e série.	Moyenne.		
Entre 1^{atm} et 500^{atm}	0,747	0,752	0,751	0,750	0,000002250	0,000002454
» 1000.........	0,743	0,751	0,746	0,746	0,000002248	0,000002424
» 1500.........	0,743	0,748	0,745	0,745	0,000002235	0,000002415
» 2000.........	0,741	0,748	0,743	0,743	0,000002229	0,000002406

On voit que la diminution du coefficient de compressibilité est à peine sensible; elle ne se montre nettement que dans les moyennes; elle est à peu près de l'ordre de grandeur des erreurs dont on ne peut guère répondre; cependant elle existe vraisemblablement, car je l'ai retrouvée plus ou moins régulièrement dans toutes les moyennes de séries.

Les tubes de verre et de cristal qui ont servi à ces expériences sont précisément ceux qui avaient servi aux recherches décrites plus haut et qui avaient donné pour coefficient de compressibilité :

Verre....................	0,000002197
Cristal..................	0,000002405

L'accord est aussi satisfaisant qu'on peut l'espérer, et il peut être considéré comme une nouvelle et plus complète vérification des formules au moyen desquelles les premiers résultats ont été obtenus.

Avec les tubes métalliques (cuivre et laiton), j'ai obtenu aussi de bons résultats, quoique la concordance soit moindre que pour le verre et le cristal; je n'ai du reste fait avec ces corps que quelques essais, que le temps jusqu'ici ne m'a pas permis de pousser plus loin.

5° *Examen des valeurs du coefficient de Poisson.*

La question à examiner est la suivante : la valeur du coefficient de Poisson μ est-elle la même pour tous les solides isotropes, et dans ce cas est-elle égale à 0,25 ou 0,333?

D'après les travaux de plusieurs géomètres, ce coefficient est variable, et l'on peut seulement dire que ses valeurs extrêmes sont zéro et 0,50, cette dernière valeur étant du reste celle qui, d'après la théorie, convient à l'état liquide; les expériences de divers physiciens sont conformes à

cette opinion; cependant, d'après de Saint-Venant, on devrait avoir $\mu = 0,25$ pour tout solide réellement isotrope.

A la suite d'expériences devenues classiques et dont il a été question plus haut, Wertheim avait conclu qu'on a pour tous les solides $\mu = 0,333$, et ceci pour le caoutchouc tout aussi bien que pour le verre et les métaux.

Cette conclusion est absolument inacceptable, et l'erreur peut s'expliquer par la considération de diverses négligences signalées déjà par plusieurs physiciens dans l'expérimentation de Wertheim.

Pour le caoutchouc, par exemple, l'expérience bien connue du barreau de cette substance a été reprise par M. Rontgen, qui a mesuré le rapport de l'allongement à la contraction du côté de la section par une méthode extrêmement simple : pendant que le prisme est sous charge, il imprime une circonférence sur l'une de ses faces; quand la charge est enlevée, cette circonférence devient une ellipse, dont le rapport des axes fournit la mesure cherchée; M. Röntgen trouve ainsi $\mu = 0,50$.

MM. Naccari et Bellati ont trouvé des nombres variant entre 0,31 et 0,41, en appliquant à des tubes creux de caoutchouc de diverses qualités la méthode qu'a suivie Wertheim pour le verre et les métaux; mais l'expérience que voici me paraît trancher la question d'une façon péremptoire.

Je place dans l'appareil différentiel qui a été décrit plus haut (*fig.* 2) deux piézomètres sphériques sensiblement de même rayon, l'un en bronze, l'autre en caoutchouc; je les comprime simultanément par l'intérieur et l'extérieur, et je compare les variations de volume intérieur; ces variations seront

$$dv = 3\alpha(1 - 2\mu) \text{ pour le bronze,}$$
$$dv' = 3\alpha'(1 - 2\mu') \text{ pour le caoutchouc.}$$

On a donc

$$\frac{dv'}{dv} = \frac{\alpha'}{\alpha}\frac{(1-2\mu')}{(1-2\mu)}.$$

Or, le rapport $\frac{\alpha'}{\alpha}$ des allongements de deux prismes, l'un en caoutchouc, l'autre en bronze, sous une même charge par unité de section, est évidemment un nombre extrêmement grand, et il en serait de même de $\frac{dv'}{dv}$, si l'on avait $\mu = \mu'$.

Or il n'en est rien, l'expérience montre que dv et dv' sont du même ordre de grandeur et même assez peu différents pour le caoutchouc que j'ai employé; il en résulte que le rapport $\frac{1-2\mu'}{1-2\mu}$ doit être extrêmement petit. Or qu'on admette, pour μ, 0,25 ou 0,333 ou toute autre valeur fournie par l'expérience pour un métal quelconque, le valeur de $1-2\mu$ reste toujours assez grande pour que $1-2\mu'$ soit forcément extrêmement voisin de zéro et par suite μ' extrêmement peu différent de 0,5; et ceci pour toutes les espèces de caoutchouc.

Le résultat de Wertheim relatif à cette substance est donc manifestement inexact; c'est du reste ce qu'avait déjà conjecturé Sir W. Thomson.

Quant au verre et au cristal, je rappellerai d'abord que M. Cornu, appliquant à l'étude de la déformation d'un prisme de glace de Saint-Gobain une méthode optique très élégante, analogue à celle de M. Fizeau pour les dilatations, a été conduit pour ce corps à $\mu = 0,25$.

Récemment M. Cantoni a trouvé avec quatre tubes de verre les nombres

0,246 0,261 0,264 0,256

Moyenne : 0,257.

La méthode qu'il a suivie consiste à combiner une expérience par pression extérieure dans laquelle on détermine

la variation de volume intérieur avec une expérience par pression intérieure dans laquelle on mesure l'allongement du tube par la méthode de M. Fizeau.

Enfin la moyenne de mes expériences donne

0,2451 pour le verre et 0,2499 pour le cristal.

Si l'on tient compte de la variété des méthodes suivies et de la concordance des résultats, on n'hésitera pas à admettre que pour le verre et le cristal on a réellement $\mu = 0,25$ tout au moins à très peu de chose près; par suite, la conclusion de Wertheim n'est pas plus exacte pour le verre que pour le caoutchouc; l'erreur se trouve moins grande avec les métaux qu'il a étudiés; pour ces corps, en effet, la valeur de μ se rapproche beaucoup de 0,333.

De ces faits, de l'ensemble des nombres consignés au Tableau, et de résultats obtenus déjà par plusieurs physiciens, il résulte que pour les corps étudiés jusqu'ici μ varie entre 0,25 et 0,50. En résulte-t-il qu'il soit inexact de dire qu'on doit avoir $\mu = 0,25$ pour tout vrai solide isotrope? La question est de savoir ce qu'on entend par un vrai solide. Peut-on dire que le plomb soit réellement un corps solide? A ce point de vue n'est-il pas probable que la valeur théorique 0,25 soit une limite impliquant pour le corps qui doit la posséder non seulement la condition d'isotropie, mais encore une autre condition relative à la solidité qu'on peut se proposer de chercher?

Les nombres consignés au Tableau de la page 118, dans lequel les corps sont rangés dans l'ordre des valeurs croissantes de μ, montrent que pour les métaux étudiés cet ordre est aussi sensiblement celui des valeurs croissantes du coefficient de compressibilité; que cet ordre est sensiblement aussi celui dans lequel les corps deviennent plus mous; que cet ordre enfin est aussi (sauf pour le métal Delta) l'ordre dans lequel les corps, depuis le verre ou le cristal jusqu'au plomb, deviennent plus susceptibles de subir des déforma-

tions permanentes. J'ai à peine besoin d'ajouter que, même quand il s'agit des corps les plus déformables, on ne considère que des résultats obtenus dans des conditions où il ne s'est pas produit de déformations permanentes sensibles.

On peut se demander si même les solides facilement déformables, comme le plomb, ne se rapprocheraient pas des corps difficilement déformables dans des limites de pression et de traction suffisamment restreintes; si pour ces corps la valeur de μ ne tendrait pas vers 0,25 en même temps que la déformation temporaire correspondante tendrait vers une limite d'autant plus voisine de zéro que le corps serait plus facilement déformable, ou si l'on veut, ne peut-il pas se faire que μ ne devienne notablement supérieur à 0,25 qu'à partir du moment où les déformations permanentes deviennent elles-mêmes sensibles? Cette hypothèse paraît peu probable, car les résultats inscrits aux Tableaux proviennent d'expériences dans lesquelles les déformations permanentes qui peuvent s'être produites étaient de l'ordre de grandeur des erreurs dont on ne peut répondre.

Il me paraît résulter de l'ensemble de ces considérations que la valeur de μ, théoriquement égale à 0,50 pour les liquides, décroît d'un corps à l'autre au fur et à mesure que ceux-ci, passant par tous les intermédiaires, se rapprochent de l'état solide parfait pour lequel on aurait $\mu = 0,25$; cet état étant caractérisé par le fait d'être absolument réfractaire aux déformations permanentes, c'est-à-dire en fait rigoureusement élastique, condition à laquelle il faut joindre, bien entendu, celle de l'isotropie.

Il est probable qu'aucun corps de la nature ne possède strictement cette propriété; pour le verre et le cristal, qui parmi les corps étudiés s'en rapprochent le plus, le coefficient α a atteint sensiblement la valeur limite; l'acier viendrait ensuite, le caoutchouc serait à l'autre extrémité de l'échelle.

La valeur de μ doit du reste varier pour un même corps avec son état physique ; elle serait très certainement égale à 0,50 pour du verre en fusion.

L'état solide parfait au point de vue qui nous occupe, celui pour lequel on doit avoir $\mu = 0,25$, serait donc l'état d'un corps réalisant la double condition d'être à la fois rigoureusement élastique et rigoureusement isotrope.

6° *Variation du coefficient de compressibilité du verre et du cristal avec la température.*

Les valeurs du coefficient de compressibilité du verre et du cristal contenues dans les Tableaux qui précèdent sont relatives à des températures voisines de 15° ; comme dans les dernières recherches que j'ai faites sur les liquides et sur les gaz, j'ai poussé la température jusqu'à 200° ; il devenait nécessaire d'examiner si, dans ces conditions, le coefficient des enveloppes ne varie pas de façon qu'il soit nécessaire d'en tenir compte. Les résultats obtenus jusqu'ici à ce sujet sont très peu concordants : dans un Mémoire intéressant sur la compressibilité des liquides, publié en 1884, MM. Pagliani et Vicentini ont annoncé que, déjà à 100°, le coefficient du verre de leurs piézomètres avait augmenté d'une façon notable, environ 13 pour 100 de sa valeur ; il résulterait au contraire, de la variation du coefficient de pression des thermomètres, consigné par M. Guillaume dans son remarquable Traité de la *Thermométrie de précision,* que cette augmentation serait seulement de 0,016 entre 0° et 100°.

La méthode que j'ai suivie pour étudier cette variation consiste à déterminer, à diverses températures, la déformation intérieure d'un piézomètre comprimé par l'extérieur ; c'est du reste l'opération que M. Guillaume fait subir à ses thermomètres pour obtenir leur coefficient de pression extérieure.

Dans le cas d'un réservoir cylindrique à bases planes, la valeur de la déformation proportionnelle est

$$\frac{dV}{V} = \frac{\alpha(5-4\mu)}{R^2-R_2^0} R^2 P.$$

Comme $\frac{R^2}{R^2-R_0^2}$ ne varie pas avec la température, le rapport des déformations à deux températures différentes est

$$(1) \qquad \frac{\alpha(5-4\mu)}{\alpha'(5-4\mu')}.$$

Ce rapport est différent de celui des coefficients de compressibilité, lequel est

$$(2) \qquad \frac{3\alpha(1-2\mu)}{3\alpha'(1-2\mu')};$$

mais il lui devient égal si l'on suppose que le coefficient de Poisson μ ne varie point, avec la température, ce qui évidemment n'est point certain, même dans les limites de température dont il s'agit ici.

J'ai pris ici, pour simplifier, les formules relatives au cylindre à bases planes ; il est facile de voir qu'on arriverait aux mêmes conclusions pour un cylindre terminé par des hémisphères.

Du reste, la question pourra être résolue ainsi que je me propose de le faire en déterminant, à diverses températures, la variation de volume intérieur de longs cylindres de verre soumis à la traction ; dans ce cas, le rapport des déformations sera le même que ci-dessus (2), puisque la déformation est représentée par $\alpha(1-2\mu)$; on obtiendra donc ainsi directement le rapport des coefficients de compressibilité qui sera égal à (1), si la valeur de μ est restée constante.

Jusqu'ici j'ai fait seulement la première série de déterminations ; celles-ci présentent d'assez grosses difficul-

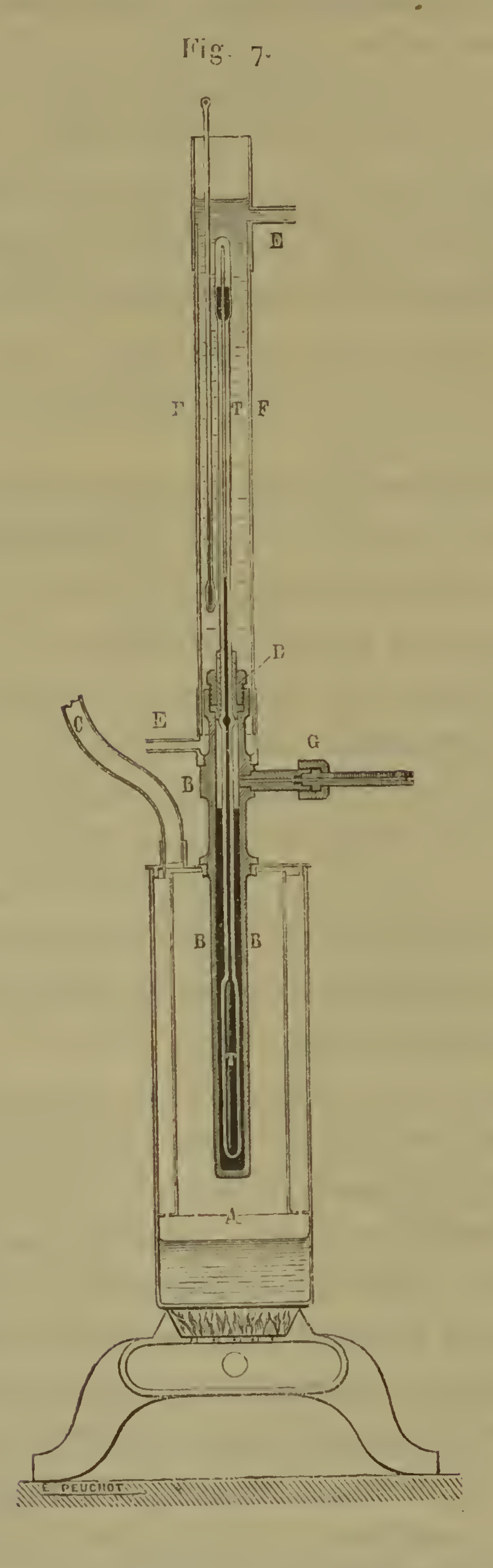
tés, à cause de la petitesse de l'effet qu'on se propose de mesurer. Si l'on augmente le volume des réservoirs afin que la déformation se traduise par un plus grand nombre de divisions de la tige graduée, les piézomètres deviennent des thermomètres d'une sensibilité telle que les corrections dues à cet effet laissent beaucoup d'incertitude dans les déterminations; avec des réservoirs plus petits il faut comprimer davantage, et l'on se heurte à l'écueil des déformations permanentes qui, même avec le verre et le cristal, atteindraient bientôt l'ordre de grandeur de la variation qu'on cherche à estimer.

Il est vrai que la méthode directe que j'ai pratiquée jusqu'à 2000^{atm} a donné de bons résultats; mais la concordance entre ces résultats et ceux obtenus par les premières méthodes, quoique très satisfaisante, n'en comporte pas moins une différence de 2 pour 100. Or cette différence est de l'ordre de grandeur des variations dont il s'agit ici, et dont par suite la détermination exigeait un surcroît de précautions; on ne peut du reste comparer aux résultats des premières méthodes que ceux obtenus entre 1^{atm} et 500^{atm}; or, dans ces limites, je ne pourrais pas répondre que la déformation permanente, certainement très petite, ait été absolument nulle.

Après beaucoup d'essais préliminaires, j'ai adopté des réservoirs en verre épais avec lesquels j'opère jusqu'à 200^{atm}; le piézomètre qu'on voit en TT (*fig.* 7) constitue un véritable thermomètre à déversement (maxima de Walferdin) de sensibilité moyenne; il est placé dans un cylindre d'acier BB rempli de mercure; sa tige est mastiquée dans une garniture métallique qui fait joint au moyen d'un écrou D; un manchon de verre FF, traversé par un courant d'eau, maintient cette tige à température constante pendant les expériences, ce qui permet de faire régulièrement la correction correspondante; ce courant d'eau a encore un autre but : quand on opère à température éle-

vée, il maintient le masticage de la tige et le joint à une

Fig. 7.



température assez basse pour éviter la fusion du mastic et la détérioration du cuir du joint.

La pression est transmise au mercure dans lequel plonge le réservoir du piézomètre par l'intermédiaire d'un liquide bouillant à température élevée, et qui arrive par la tubulure G dont les joints sont faits avec des rondelles métalliques, au lieu de cuirs que la chaleur mettrait rapidement hors d'usage.

Le cylindre d'acier BB est vissé sur le couvercle d'un manchon cylindrique en cuivre A, à double enveloppe mobile, qui peut être soit rempli de glace fondante soit transformé en un bain de vapeur ; la vapeur formée s'échappe par la tubulure C qui la conduit à un condensateur et la ramène continuellement à l'état liquide dans le manchon ; l'ensemble du dispositif pourrait être médiocre pour obtenir rigoureusement la température d'ébullition, mais il ne s'agit ici que d'arriver à un équilibre de température du réservoir du piézomètre bien constant, et cette condition s'est trouvée bien remplie ; j'ai opéré dans la glace, la vapeur d'eau bouillante et la vapeur de benzoate de méthyle, soit en chiffres ronds et à quelques dixièmes de degré près, à 0°, 100° et 200°.

Le liquide qui transmet la pression au mercure n'entre dans l'appareil, pendant la compression, qu'en quantité insignifiante et, par suite, n'apporte aucun trouble à l'équilibre de température, d'autant qu'il reste forcément à la partie supérieure, où il ne saurait influencer qu'une petite portion de la tige.

La marche des expériences est la même aux différentes températures ; il n'y a d'autres corrections à faire que celle relative à la température de la tige donnée par le thermomètre du manchon ; pour faire cette correction, il suffit de ramener le volume lu sur la tige à ce qu'il serait si celle-ci était à la température du réservoir ; car, dans ces conditions, le rapport du volume d'une division à celui du réservoir reste constant.

Pour chaque opération, on règle, au moyen du dispo-

sitif à déversement, la quantité de mercure du piézomètre, de manière que le déplacement de la colonne mercurielle se fasse toujours, à peu de chose près, entre les mêmes divisions, ce qui exclut toute erreur de calibrage. Le déplacement de la colonne mercurielle pour une pression de 200^{atm} est d'environ 200 divisions, ainsi qu'on le voit au Tableau suivant, qui fait connaître en nombre de divisions de la tige, et toute correction faite, les variations de volume intérieur à 0, 100° et 200°; on voit que l'effet à mesurer correspond toujours à un nombre de divisions de la tige suffisant pour être déterminé avec assez de certitude et de précision.

	Piézomètre 1 (verre).		Piézomètre 2 (verre).		Piézomètre 3 (cristal).	
	Déformation.	Accroissement pour 100.	Déformation.	Accroissement pour 100.	Déformation.	Accroissement pour 100.
0°	202,7	2,95	205,7	2,71	182,8	4,10
100	208,7	3,25	211,3	2,99	190,3	6,68
200	215,5		218,6		203,0	

L'augmentation de la variation de volume avec la température est manifeste; elle est un peu plus forte entre 100° et 200° qu'entre 0° et 100° pour le verre, et notablement pour le cristal; il est probable qu'elle irait s'exagérant de plus en plus en élevant encore la température.

Même pour le verre, la variation est plus notable que celle trouvée par M. Guillaume pour les thermomètres qu'il a étudiés; mais cette différence peut s'expliquer, car, si l'on remarque que la variation est notablement plus grande pour le cristal que pour le verre, on peut prévoir qu'elle doit être plus faible pour les thermomètres de M. Guillaume, qui sont en verre vert dur, que pour mes piézomètres, qui sont en verre de dureté moyenne (verre ordinaire Guilbert-Martin); du reste, M. Guillaume ne

considère son résultat que comme une approximation suffisante pour le but qu'il se proposait.

D'autre part, même pour le cristal, les variations sont beaucoup plus petites (quatre fois environ) que celles trouvées par MM. Pagliani et Vicentini, qui, il est vrai, opéraient en déterminant la variation extérieure de piézomètres comprimés intérieurement; j'ignore, du reste, la nature du verre ou cristal dont ces instruments étaient faits.

Dans tous les cas, pour le verre dont on se sert généralement aujourd'hui, la variation du coefficient de compressibilité, même jusqu'à 200°, ne paraît pas de nature à entraîner des erreurs graves dans le calcul de la déformation des enveloppes; en admettant la proportionnalité entre la déformation étudiée et celle du coefficient de compressibilité, qui est égal à 0,0000022, on arriverait par exemple à 200° et, sous une pression de 1000^{atm}, à une erreur de 0,00028 sur l'estimation du volume; dans le genre de recherches conduisaut à faire des corrections de ce genre, il serait en général illusoire de chercher à tenir compte d'une cause d'erreur aussi petite; cependant il serait intéressant de déterminer à diverses températures la valeur du coefficient de compressibilité et du coefficient de Poisson du même tube de verre et de cristal; on peut prévoir que ce dernier coefficient doit aussi augmenter et que cette augmentation deviendrait très rapide si l'on s'approchait beaucoup du point de fusion; car très certainement, pour le verre fondu ou même pâteux, il différerait peu de 0,5; cela résulte évidemment des considérations exposées plus haut; je me propose, du reste, de revenir plus tard sur cette étude.

7° *Compressibilité du mercure.*

La compressibilité du mercure étant de l'ordre de grandeur de celle du verre, l'erreur provenant de la correction

de l'enveloppe peut fausser les résultats dans une proportion énorme; c'est ce qui explique la divergence des résultats obtenus jusqu'à présent.

Regnault avait donné pour coefficient de ce liquide le nombre 0,000003517; cependant, comme la moyenne de ses résultats donne 0,000001234 pour compressibilité apparente et 0,000002374 pour celle de l'enveloppe, il en résulterait pour coefficient du mercure 0,000003608. Regnault avait basé ses calculs sur des formules calculées par Lamé, en supposant $\mu = 0,25$.

Plus tard, après les expériences de Wertheim, Grassi reprit le travail de Regnault, modifia les formules en y faisant $\mu = 0,333$, et fut conduit à corriger le nombre de Regnault, auquel il substitua 0,00000295.

MM. Amaury et Descamps, suivant une méthode indiquée par Jamin, arrivèrent à 0,00000187.

Enfin, M. Tait a obtenu récemment le nombre 0,0000036, sensiblement égal à celui de Regnault; ces nombres, comme on le voit, varient du simple au double.

Pour déterminer le coefficient en question, je me suis servi des longs piézomètres en verre et en cristal que j'ai décrits précédemment; ces instruments étaient tous chargés de mercure, leurs coefficients étaient déterminés; il n'y avait donc plus qu'à les comprimer par l'intérieur et l'extérieur simultanément pour avoir la compressibilité apparente et, par suite, la compressibilité absolue du mercure dans d'excellentes conditions.

Comme la compressibilité apparente du mercure dans le verre est très faible, le déplacement de la colonne mercurielle dans la tige est très restreint et, par suite, l'erreur relative peut devenir notable; pour obvier à cet inconvénient, j'ai élevé la pression jusqu'à 50^{atm}; dans ces conditions, le nombre des divisions parcourues dans la tige atteint 200; il est bien certain que, dans ces limites, il

n'y a pas lieu de craindre une variation appréciable de la compressibilité de l'enveloppe.

La pression était transmise au moyen d'un liquide; mais, comme il fallait empêcher ce liquide de s'introduire dans la tige, j'avais adopté le dispositif suivant : le cylindre dans lequel était plongé le piézomètre portait à sa partie supérieure une garniture métallique munie d'un tube de verre très résistant, fermé par le haut, au travers duquel on pouvait lire les divisions de la tige; le liquide amenant la pression, montant dans ce tube, comprimait l'air à la partie supérieure, et cet air transmettait la pression à la colonne de mercure; l'air était primitivement introduit dans le tube sous une pression telle que le liquide ne pût arriver jusqu'en haut de la tige; il arrivait à une hauteur convenable pour ne point gêner la lecture.

Voici les résultats obtenus avec les sept piézomètres :

Nos.	Piézomètres de cristal.	Nos.	Piézomètres de verre.
1..........	0,000003916	1..........	0,000003898
2..........	0,000003925	2..........	0,000003880
3..........	0,000003937	3..........	0,000003934
4..........	0,000003954	Moyenne.	0,000003904
Moyenne.	0,000003933		

Moyenne générale.......... 0,000003918

Ces résultats sont, comme on le voit, parfaitement concordants.

La moyenne 0,000003918 est un peu supérieure au résultat de Regnault et à celui de M. Tait, qui, du reste, est donné par l'auteur comme devant être un peu faible, d'après la méthode même par laquelle il a été obtenu.

Le nombre de Grassi ne peut être que moins exact que celui de Regnault, puisqu'il n'en diffère que par suite d'une correction basée sur une valeur erronée du coefficient de Poisson.

Quant au nombre donné par MM. Amaury et Descamps, qui diffère tant des autres, il résulte d'expériences qui paraissent avoir été faites avec soin; malheureusement la méthode de Jamin est absolument inexacte; cette méthode, en effet, suppose que, lorsqu'un piézomètre est comprimé par l'intérieur, il subit des variations de volume intérieur et extérieur dont la différence est négligeable, tandis que, au contraire, ainsi que l'a montré déjà M. Guillaume, cette différence est du même ordre de grandeur que la correction qu'on se propose de faire.

M. Guillaume a eu l'idée de corriger le résultat de MM. Amaury et Descamps, en admettant les données les plus probables dont il disposait, et il est arrivé à 0,0000039, la pression étant estimée en mégadynes; ce résultat est presque identique au mien.

La détermination du coefficient d'un piézomètre est toujours une opération délicate, à cause de la difficulté d'obtenir des réservoirs d'une forme géométrique régulière et d'en déterminer rigoureusement les dimensions; il sera préférable et plus simple de déterminer dans l'instrument le coefficient apparent du mercure et d'en déduire le coefficient du réservoir, en prenant pour coefficient absolu du mercure 0,0000039; quand on suivra cette méthode, on devra surtout veiller avec le plus grand soin à ce que l'instrument soit rigoureusement purgé, car la moindre trace de gaz aurait pour effet d'augmenter le coefficient apparent du mercure d'une fraction appréciable de sa valeur.

SUR LE DOSAGE DU CARBONE TOTAL DANS LES TERRES ARABLES;

PAR M. J.-A. MULLER.

Pour doser le carbone total dans les terres arables, on attaque généralement la terre, à chaud, par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse et l'on recueille l'acide carbonique formé dans la réaction. D'après R. Warington et A. Peake (¹), cette méthode ne donne souvent que les 80 pour 100 du carbone organique. M. Berthelot (²) et M. Th. Schlœsing (³) calcinent la terre, contenue dans une nacelle, dans un courant d'oxygène et pèsent l'acide carbonique formé, comme dans une analyse organique élémentaire; après l'expérience, on détermine l'acide carbonique des carbonates non décomposés qui restent dans la nacelle.

Ces dernières méthodes sont irréprochables en principe, mais elles exigent un dosage subséquent d'acide carbonique. J'ai cherché à éviter ce dernier dosage, tout en conservant à l'évaluation du carbone total des terres une grande rigueur.

La méthode que j'emploie consiste à brûler le carbone des matières organiques et à éliminer l'acide carbonique des carbonates, en chauffant la terre avec du dichromate de potassium renfermant 12 à 15 pour 100 de chromate de plomb. Les produits gazeux de la réaction, entraînés par un faible courant d'air, traversent d'abord une colonne d'oxyde de cuivre chauffée au rouge, puis un tube à ponce sulfurique; l'acide carbonique est absorbé dans un appa-

---

(¹) *Berichte der deutschen chemische Gesellschaft*, t. XIII, p. 2096.
(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 6ᵉ série, t. XVI, p. 438.
(³) *Comptes rendus de l'Academie des Sciences*, t. CVII, p. 296-301.

reil à potasse formé d'un tube à boules et d'un grand tube en U rempli de potasse granulée.

Voici, après un certain nombre d'expériences préliminaires, la manière d'opérer à laquelle je me suis arrêté : 1^{gr} de terre sèche est mélangé intimement avec quatre fois son poids d'un mélange, en poudre, composé de 85 à 88 pour 100 de bichromate de potasse et de 12 à 15 pour 100 de chromate de plomb; ce mélange est introduit dans deux nacelles, à section presque semi-circulaire, en platine, de 70^{mm} de long, 12^{mm} de large et 8^{mm} de haut; les nacelles sont placées dans une petite rigole en cuivre mince, préalablement oxydé à la flamme, puis on glisse tout le système dans un tube à combustion entouré de clinquant (1) et placé sur une grille à analyse. Le tube à combustion dont je me sers dans ces expériences est ouvert aux deux bouts; il a 84^{cm} de longueur et 15^{mm} de diamètre intérieur. Ce tube renferme une colonne d'oxyde de cuivre en grains d'environ 40^{cm} et une petite colonne, longue de 5^{cm}, formée de lames d'argent roulées en spirale; la colonne d'oxyde de cuivre est retenue, du côté des nacelles, par un tampon de rognures de platine roulées sur elles-mêmes; la petite colonne d'argent est placée, du côté des appareils absorbants, entre deux tampons d'amiante lavé et longuement calciné au rouge vif.

Pour faire un dosage, on commence par chauffer au rouge la colonne d'oxyde de cuivre; on chauffe également au rouge la colonne d'argent (2). Puis, l'appareil à potasse

(1) Avant d'appliquer le clinquant sur le tube, on l'oxyde à la flamme, puis on recouvre la face du métal qui touche le verre d'une couche de magnésie. Cette application se fait aisément en étalant, à l'aide d'un pinceau, un lait de magnésie et en laissant sécher. En opérant ainsi, le clinquant ne se colle pas sur le tube pendant le chauffage et l'on ne risque pas de le voir se briser, de ce chef, après refroidissement.

(2) Cette colonne d'argent est destinée à retenir des traces de chlore qui prennent naissance, ainsi que je m'en suis assuré, quand la terre renferme des chlorures.

étant en place, on introduit les nacelles chargées; on fait passer dans tout l'appareil un courant d'air lent et l'on chauffe, très doucement pour commencer, toute la partie vide du tube renfermant les nacelles. On élève ensuite très lentement la température de cette partie du tube, de façon à arriver au rouge sombre en quarante minutes environ; finalement, on pousse peu à peu jusqu'au rouge net, en augmentant aussi un peu la vitesse du courant d'air.

Quand la terre est très calcaire, l'opération dure ainsi une heure à une heure cinq minutes; mais, si la terre à analyser ne renferme qu'une petite quantité de carbonates, la combustion peut être poussée plus vivement et l'expérience est terminée en quarante ou quarante-cinq minutes. Il est du reste nécessaire de constater de temps en temps que la réaction se fait assez lentement, en pinçant le caoutchouc qui amène l'air sec et pur et en observant le dégagement gazeux dans l'appareil à potasse. Une réaction trop tumultueuse amènerait le débordement du contenu des nacelles et, après refroidissement, on risquerait de voir nacelles et rigole de cuivre soudées au tube en verre.

L'opération étant terminée, on peut retirer les nacelles du tube environ vingt-cinq minutes après la fermeture de plus de la moitié des becs de la grille à combustion.

Afin de m'assurer que le dosage du carbone, effectué comme il vient d'être dit, donne des résultats précis, j'ai préparé les cinq mélanges dont la composition est indiquée plus bas et j'en ai dosé le carbone total. Dans ces mélanges il entre, comme l'on voit, un corps azoté, l'asparagine, qui introduit dans chacun d'eux de 1,9 à 3,8 millièmes d'azote; c'est-à-dire une quantité supérieure, en général, à celle contenue dans les terres arables.

Voici la composition des mélanges dont il s'agit :

	A.	B.	C.	D.	E.
	gr	gr	gr	gr	gr
Asparagine cristallisée ...	0,0190	0,0105	0,0150	0,0185	0,0205
Sucre (saccharose).......	0,2115	0,1615	0,1545	0,1190	0,0610
Carbonate de chaux......	0,5100	0,4940	»	0,6530	0,5870
Mélange non carboné.....	0,26	0,33	0,83	0,21	0,33

Le *mélange non carboné* figurant sur ce Tableau renfermait 0gr,05 de chlorure de sodium, 0gr,05 de sulfate de chaux, du kaolin et du sable quartzeux pur, en parties égales.

Sur le Tableau qui suit sont consignées les quantités de carbone contenues dans chacun de ces mélanges, l'acide carbonique correspondant, celui trouvé par expérience et le carbone qui lui correspond :

Mélanges.	Carbone total.	CO^2 correspondant.	CO^2 trouvé.	Carbone correspondant.
	gr	gr	gr	gr
A.....	0,1563	0,5731	0,5745	0,1567
B.....	0,1306	0,4789	0,4800	0,1309
C.....	0,0698	0,2560	0,2565	0,0699
D.....	0,1344	0,4928	0,4910	0,1339
E.....	0,1027	0,3765	0,3760	0,1025

Ces nombres prouvent que les petites quantités d'azote contenues dans les mélanges analysés n'influent en rien sur l'exactitude des dosages de carbone, bien que les produits de la combustion ne traversent pas une colonne de cuivre métallique avant de se rendre dans les tubes absorbants. Du reste, après la combustion du mélange C et en chauffant au rouge la colonne d'argent, je n'ai trouvé que des traces d'acide nitrique (quelques millièmes de milligramme) en essayant, à la diphénylamine, la goutte d'eau condensée dans la boule du tube à ponce sulfurique.

En prenant toutes les précautions que j'ai indiquées dans cette Note, on peut se servir longtemps du même tube à combustion.

Au sortir du tube, les nacelles renferment une masse fondue; il est facile de les nettoyer en les plongeant quelque temps dans l'eau bouillante.

SUR LES ALLIAGES D'OR ET D'ARGENT ET SUR LES RECETTES DES ORFÈVRES AU TEMPS DE L'EMPIRE ROMAIN ET DU MOYEN AGE;*

Par M. BERTHELOT.

L'emploi des métaux précieux chez les peuples civilisés remonte à la plus haute antiquité; mais la pratique des industries des orfèvres et des joailliers anciens ne nous est révélée tout d'abord que par l'examen même des objets parvenus jusqu'à nous. Les premiers textes précis et détaillés qui décrivent ces pratiques sont contenus dans un papyrus égyptien, trouvé à Thèbes et qui est actuellement au musée de Leide.

Ce papyrus date du IIIe siècle de notre ère ; il est écrit en langue grecque. Je l'ai traduit il y a quelques années (1) et je l'ai rapproché, d'une part, de quelques phrases contenues dans Vitruve, dans Pline et d'autres auteurs sur les mêmes sujets; et, d'autre part, des écrits alchimiques grecs, datant du IVe et du Ve siècle, et dont j'ai fait également la publication (2). Les industries des métaux précieux étaient liées à cette époque avec celles de la teinture des étoffes, de la coloration des verres et de l'imitation des pierres précieuses, et mises en œuvre par les mêmes opérateurs.

J'ai montré à cette occasion comment l'alchimie et l'espérance chimérique de faire de l'or sont nées des pratiques techniques des orfèvres, et comment les prétendus procédés de transmutation, qui ont eu cours pendant tout le moyen âge, n'étaient, à l'origine, que des procédés pour

---

(1) Ce Recueil, 6e série, t. IX, p. 5; 1886. — *Introduction à la Chimie des anciens et du moyen âge*, p. 3 à 73; in-8°, chez Steinheil; 1889.

(2) *Collection des Alchimistes grecs*, texte et traduction; in-4°, Steinheil; 1888.

préparer des alliages à bas titre, c'est-à-dire pour imiter et falsifier les métaux précieux ([1]). Mais, par une attraction presque invincible, les industriels livrés à ces pratiques ne tardèrent pas à s'imaginer que l'on pouvait passer de l'imitation de l'or à sa formation effective, surtout avec le concours des puissances surnaturelles, évoquées par des formules magiques ([2]).

Quoi qu'il en soit, on ne sait pas bien jusqu'ici comment ces pratiques et ces théories ont passé de l'Égypte, où elles florissaient vers la fin de l'empire romain, jusqu'à notre Occident, où nous les retrouvons en plein développement, à partir des XIIIe et XIVe siècles, dans les écrits des alchimistes latins et dans les pratiques des orfèvres, des teinturiers et des fabricants de vitraux colorés. J'ai cherché cependant, par des travaux publiés dans un autre Recueil ([3]), à retrouver les traces directes du passage des doctrines et des théories des alchimistes grecs, telles qu'elles ont été transmises aux Latins par l'intermédiaire des Syriens et des Arabes.

Quant aux pratiques industrielles proprement dites, nous pouvons en constater l'existence au XIIe siècle, dans l'Occident, par deux Traités qui ont été imprimés à diverses reprises, savoir : la *Schedula diversarum artium*, du moine Théophile ([4]), et l'ouvrage intitulé *De coloribus et artibus Romanorum*, par Eraclius ([5]). Ces deux Traités sont rela-

---

([1]) *Introduction à l'étude de la Chimie des anciens*, p. 20, 53, 65, (sur l'asem), etc.

([2]) *Ibid.*, p. 73.

([3]) *Journal des Savants*, août et septembre 1890; janvier 1891.

([4]) *Sources de l'histoire de l'art et de sa technique au moyen âge*, éditées sous la direction des professeurs Eitelberger et Edelberg, Vienne, t. VII. — L'ouvrage même de Théophile a été publié dans ce Recueil par Ilg, avec une traduction allemande.

([5]) Même Recueil, t. IV. — Voir aussi la Notice sur ce Traité, rédigée par M. Giry, dans le 35e fascicule de la *Bibliothèque de l'École des Hautes Études*, 1878.

tifs à la fabrication des couleurs destinées aux peintres, aux orfèvres, aux copistes de manuscrits; à celle des verres colorés et émaux, ainsi que des vases, ornements d'église, et métaux divers, principalement au point de vue des objets destinés au culte. Quoiqu'ils se rattachent à une filiation italo-byzantine, ces deux Traités ne présentent aucune relation directe avec les vieilles traditions égyptiennes et grecques que je viens de rappeler.

Au contraire, je viens de reconnaître les traces les plus claires de ces mêmes traditions dans deux autres Traités, plus anciens que les précédents, et imprimés également, mais sans commentaires, et qui n'ont point été jusqu'ici l'objet d'une étude systématique. Ils paraissent avoir échappé aux historiens de la Chimie, qui n'en font aucune mention, malgré l'importance de ces témoignages. C'est ce qui m'engage à présenter ici les résultats de mon étude.

Le plus ancien de ces Traités se trouve dans un manuscrit de la bibliothèque du Chapitre des chanoines de Lucques; le manuscrit a été transcrit au temps de Charlemagne, et il renferme divers autres Ouvrages. Il a été publié au siècle dernier par Muratori, dans ses *Antiquitates italicæ* (t. II, p. 364-387; *Dissertatio XXIV*), sous le titre: *Compositiones ad tingenda musiva, pelles et alia, ad deaurandum ferrum, ad mineralia, ad chrysographiam, ad glutina quædam conficienda, aliaque artium documenta.* « Recettes pour teindre les mosaïques, les peaux et autres objets, pour dorer le fer, pour l'emploi des matières minérales, pour l'écriture en lettres d'or, pour faire les soudures (et collages) et autres documents techniques. » En outre, M. Giry, de l'École des Chartes, a collationné ce manuscrit sur place et il a eu l'extrême obligeance de me communiquer sa collation, qui est fort importante.

Ce groupe de recettes a passé, entièrement ou à peu près, dans une collection plus étendue, intitulée *Mappæ clavicula* (c'est-à-dire Clef de la Peinture), publiée en

1847, par M. A. Way, d'après un manuscrit du XIIe siècle, appartenant à Sir Thom. Phillips, dans le Recueil intitulé : *Archæologia,* Recueil de la Société des Antiquaires de Londres, t. XXXII, p. 183-244. Il existe de ce dernier Traité un manuscrit plus ancien encore, car il date du Xe siècle. Ce manuscrit se trouve dans la Bibliothèque de Schlestadt, où il a été signalé par M. Giry, qui l'a aussi collationné avec soin et qui a bien voulu me confier cette précieuse collation.

Un certain nombre de recettes de ce Traité sont transcrites dans ceux d'Eraclius et de Théophile et on en rencontre quelques-unes éparses dans d'autres manuscrits de la Bibliothèque nationale et dans d'autres collections, remontant aussi jusqu'au Xe siècle ; ce qui montre comment les procédés pratiques formaient un fonds commun et connu plus ou moins complètement des industriels adonnés à une même profession dans les pays latins : ajoutons même dans les pays de culture grecque, car je signalerai certaines de ces recettes chez les Alchimistes grecs.

La collation *Mappæ clavicula* se compose de deux portions principales, savoir : un Traité sur les métaux précieux et un Traité sur des recettes de teinture, suivi de divers autres articles, dont un groupe relatif à la balistique incendiaire dans la guerre. Les recettes de teinture reproduisent à peu près entièrement, quoique dans un ordre parfois un peu différent, les *Compositiones* du manuscrit de Lucques : j'aurai occasion d'y revenir plus tard.

Je me propose spécialement aujourd'hui d'examiner le Traité relatif aux métaux précieux, lequel présente de frappantes analogies avec le papyrus égyptien de Leide, trouvé à Thèbes, comme avec divers opuscules, tels que la Chimie dite de Moïse, renfermés dans la collection des Alchimistes grecs. Plusieurs des recettes de la *Mappæ clavicula* sont, comme je le montrerai, non seulement imitées, mais traduites littéralement de celles du papyrus et de celles de

la collection des Alchimistes grecs : identité qui prouve la conservation continue des pratiques alchimiques, y compris celles de la transmutation, depuis l'Égypte jusque chez les artisans de l'Occident latin. Les théories proprement dites, au contraire, n'ont reparu en Occident que vers la fin du XIIe siècle, après avoir passé par les Syriens et par les Arabes. Mais la connaissance des pratiques elles-mêmes n'avait jamais été perdue. C'est cette démonstration que je vais donner, en reproduisant un certain nombre de textes de la *Mappæ clavicula,* et en faisant suivre cette reproduction des explications qui me paraîtront nécessaires.

Je me bornerai d'ailleurs à donner ici les recettes les plus caractéristiques ; la reproduction complète du Traité exigerait une étendue trop considérable, sans ajouter grand'chose à la démonstration. En effet, l'ouvrage complet de la *Mappæ clavicula* occupe cinquante-huit pages grand in-4°, dans l'*Archæologia,* et les recettes métallurgiques remplissent la moitié de cet espace environ. Mais beaucoup de recettes se répètent avec des variantes peu importantes et d'autres sont sans intérêt. Je relèverai de préférence ceux de ces textes qui permettent de préciser le degré des connaissances auxquelles les anciens étaient parvenus, dans la préparation des alliages et dans leur coloration : ils fournissent sur les alliages eux-mêmes des renseignements peu connus des chimistes d'aujourd'hui.

Je commencerai par la série des recettes relatives aux alliages destinés à imiter et à falsifier l'or, recettes d'ordre alchimique ; car on y trouve aussi la prétention de le fabriquer.

PREMIÈRE SÉRIE.

ALLIAGES D'OR ET CONGÉNÈRES.

1. *Pour augmenter l'or* (1).

Prenez mercure, 8 p.; limaille d'or, 4 p.; bon argent en limaille, 5 p.; limaille de laiton (2), 5 p.; alun lamelleux (3) et fleur de cuivre appelée par les Grecs *chalcantum* (4), 12 p.; orpiment doré, 6 p.; electrum (5), 12 p. Mélangez toutes les limailles avec le mercure, en consistance cireuse; ajoutez l'electrum et l'orpiment; puis ajoutez le vitriol et l'alun; placez le tout dans un plat sur des charbons; faites cuire doucement, en aspergeant à la main avec du safran (6) infusé dans du vinaigre, et un peu de natron; on emploie 4 p. de safran. On asperge peu à peu, jusqu'à ce qu'il se dissolve; laissez-le s'imbiber. Quand la masse sera solidifiée, enlevez-la et vous aurez de l'or, avec augmentation. Vous ajouterez aux espèces précédentes un peu de pierre de lune, qui se dit en grec *Afroselinum* (7).

On voit qu'il s'agit d'une recette compliquée, dans laquelle interviennent l'or, l'argent, le cuivre, le laiton, le mercure, additionnés de sulfure d'arsenic ; ce dernier

---

(1) Les numéros sont ceux donnés par l'éditeur, dans l'*Archæologia*.

(2) Désigné sous le nom *d'orichalque*.

(3) Voir *Introduction à l'étude de la Chimie,* p. 237.

(4) Sulfate de cuivre plus ou moins basique; *même Ouvrage,* p. 241.

(5) Alliage d'or et d'argent : c'est l'*Asem* égyptien. Il est désigné dans le texte actuel sous le nom d'*Elidrium,* lequel s'applique aussi à la chélidoine (recette n° 72), spécialement dans les Alchimistes grecs et dans le papyrus de Leide; il y signifie à la fois une plante et un produit minéral jaune, assimilé à la plante, suivant l'habitude symbolique de ces auteurs. Dans le texte de la *Mappæ,* il offre aussi les deux sens, le produit métallique étant d'ailleurs, comme je viens de le dire, l'electrum ou Asem des anciens.

(6) Matière métallique jaune, assimilée au safran végétal et probablement identique avec un sulfure d'arsenic de teinte orangée. Cf. *Introduction,* etc., p. 287. On distinguait spécialement le safran de Cilicie, qui dans la *Mappæ* est devenu, par suite de diverses erreurs de copiste, le safran de Lycie et même de Sicile.

(7) Sélénite, c'est-à-dire sulfate de chaux, ou mica, ou feldspath transparent. *Introduction,* etc., p. 267.

étant destiné à unifier l'alliage et à lui donner l'apparence de l'or. C'est donc, en somme, un procédé de falsification. L'intervention des sulfures d'arsenic dans ce genre de fabrication est caractéristique : elle rappelle les procédés de *diplosis* (¹) donnés sous le nom de Moïse, (*Introduction*, etc., p. 61) et d'Eugénius (*Idem*, p. 62), ainsi que les recettes plus générales de la *Chrysopée* du Pseudo-Démocrite (*Collection des Alchimistes grecs*, traduction, p. 46 et 47). L'arsenic, ou plutôt l'orpiment, figure également, même de nos jours, dans les soudures d'orfèvres (*Introduction*, etc., p. 61). Il existait donc toute une Chimie spéciale, abandonnée aujourd'hui, mais qui jouait un grand rôle dans les pratiques et dans les prétentions des alchimistes.

2. *Faire de l'or.*

Argent, une livre; cuivre, une demie livre; or, une livre. Fondre, etc.

La recette s'arrête là dans le manuscrit de Schlestadt et elle est suivie d'un blanc; puis vient une recette toute différente, qui paraît se rapporter au durcissement du plomb (²), et qui a été confondue avec la précédente dans le manuscrit de Way.

On voit qu'il s'agit simplement de fabriquer de l'or à bas titre, en préparant un alliage d'or et d'argent, teinté au moyen du cuivre. Mais l'orfèvre cherchait à le faire passer pour de l'or pur, comme montrent le titre de l'article actuel et les détails de quelques-uns des suivants : cette fraude est d'ailleurs fréquente, même de notre temps, dans les pays où la surveillance légale est imparfaite. Le procédé de Jamblique (*Collection des Alchimistes*

(¹) *Collection des Alchimistes grecs*, p. 40; *Chimie de Moïse*, p. 292, n° 24; p. 294, n° 32, etc. *Voir* aussi *Introduction*, etc., p. 67.

(²) Sujet traité aussi dans le papyrus de Leide : *Introduction*, etc., p. 28.

grecs, traduction, p. 276, n° 6) doit être aussi rappelé ici.

3. *Item.*

On opère avec un mélange de cuivre, d'argent et d'or; après diverses opérations rendues obscures par l'emploi de mots qui ne figurent ni dans les dictionnaires latins, ni dans les dictionnaires grecs, l'auteur termine par ces mots : « enlevez; vous aurez un or excellent ».

4. *Item.*

Argent, 4 p.; misy (1) de Chypre, 4 p.; electrum broyé et criblé, 7 p.; sandaraque (2), 4 p.; mêlez; fondez l'argent; aspergez avec les espèces ci-dessus; fondez à un feu violent, en remuant tout ensemble, jusqu'à ce que vous voyez la couleur de l'or. Enlevez et éteignez avec de l'eau froide, dans un bassin où l'on verse la préparation faite avec ce mélange.

Puis suit une variante :

Misy de Chypre et electrum, parties égales; faites-en une masse molle et grasse; fondez l'argent, et, quand il est encore chaud, versez-le dans cette masse pâteuse.

5. *Fabrication d'un or augmenté.*

Prenez la limaille du cuivre préparé à chaud. Broyez dans l'eau, avec 2 parties d'orpiment cru, jusqu'à consistance de colle grasse; cuisez dans une marmite pendant six heures; le produit noircira. Enlevez, lavez, mettez parties égales de sel et broyez ensemble; puis faites cuire la matière dans la marmite et voyez ce qu'elle devient. Si elle est blanche, ajoutez de l'argent; si elle est jaune, ajoutez de l'or par parties égales, et vous obtiendrez une chose merveilleuse.

On voit dans ces derniers mots apparaître l'idée qu'un même agent (3), suivant le degré de la cuisson, peut mul-

---

(1) Produit de l'altération spontanée des pyrites. *Introduction,* etc., p. 14 et 15 : notes, et p. 242.

(2) Sulfure d'arsenic rouge.

(3) Cf. Chimie de Moïse, *Coll. des Alch. grecs*, trad., p. 294, n° 33, fin. — Le Pseudo-Démocrite, même collection, p. 48, n° 8. — C'est la théorie courante des alchimistes latins au moyen âge.

tiplier tantôt l'or, tantôt l'argent; idée qui joue un grand rôle chez les Alchimistes et dans leur théorie de la pierre philosophale. Le point de départ est toujours dans la fabrication d'alliages à bas titre, avec le concours des agents arsénicaux.

Les procédés mêmes étaient encore usités chez les Alchimistes latins proprement dits, ainsi qu'on peut en juger par divers textes ([1]).

6, 7. *Fabrication de l'or.*

Prenez : bile de bouc, 2 p.; bile de taureau, 1 p., et un poids de chélidoine triple de celui de ces espèces.

Suit une recette longue et compliquée, où interviennent successivement trois compositions obtenues avec le vinaigre, le safran de Lycie (c'est-à-dire de Cilicie) broyé pendant les jours caniculaires, le cuivre, l'or divisé, l'argent, le sel, des fusions successives, etc.

Cette recette rappelle l'une de celles du Pseudo-Démocrite (*Coll. des Alch. grecs*, traduction, p. 48). Mais dans le dernier auteur il paraît s'agir simplement d'un vernis couleur d'or. De même dans le papyrus de Leide (*Introd.*, p. 43 et 75), les biles servent à faire tantôt un vernis, tantôt une encre d'or (p. 40, n° 63 et p. 43, n° 74). De cette coloration le praticien, guidé par une analogie mystique, a passé à l'idée de transmutation, chez le Pseudo-Démocrite; elle est plus nette encore dans la *Mappæ*.

8. *Même sujet.*

Avec de l'argent pur, faites plusieurs lames, placez au-dessous la préparation qui suit, et aspergez par-dessus (avec la même matière); fondez jusqu'à réunion en une masse unique. — Voici cette préparation, que l'on appelle le gâteau. Prenez 4 scrupules

---

([1]) Par exemple, *Guidonis Magni de Monte Tractatulus, Theatrum Chemicum*, t. VI, p. 562. Le mercure rouge dans ce texte paraît désigner un sulfure d'arsenic; l'arsenic étant pour les Alchimistes un second mercure (*Introd.*, etc. p. 299).

d'or, 1 livre de soudure de Macédoine (¹), 1 l. de soufre vif, 2 l. de natron, 1 l. de minium d'Espagne (cinabre), une bile de renard tout entière, 1 demie (?) livre d'électrum, 1 demie (?) de safran de Lycie (Cilicie). Préparez un vase de fer, où vous mettez toutes ces choses, la préparation au-dessus, les lames au-dessous, et vous aspergez par en dessus : pour 1 livre d'argent, une demie de la préparation. Fondez, et ce sera de l'or.

On colore ici et l'on dore l'argent par cémentation, comme dans certains procédés fondés sur l'emploi de la kérotakis (²).

10. *Item.*

Pyrite, 2 p.; plomb de bonne qualité, 1 p. On fond la pyrite jusqu'à ce qu'elle coule comme de l'eau. Ajoutez du plomb dans le fourneau jusqu'à mélange parfait. Reprenez; broyez de ce mélange 3 p. et 1 p. de chalcite (³), et cuisez jusqu'à ce que la matière jaunisse; fondez de l'airain purifié à l'avance, ajoutez-y de la préparation, suivant l'estime. Vous obtiendrez de l'or.

C'est un simple alliage, sorte de bronze à base de plomb, d'une teinte dorée.

11. *Augmentation de l'or.*

On prend de l'or, du cuivre, du mercure; on prépare un amalgame; puis interviennent le soufre, la sandaraque, l'orpiment, la bile de vautour, etc., et l'auteur conclut :

Tu trouveras un secret sacré et digne d'éloges.

13. *Coloration de l'or avec le cuivre de trompettes (recette qu'il faut cacher).*

Cuivre, 1 p.; bile de taureau, 1 p.; misy cuit, 1 p. Broyez, chauffez, et vous trouverez.

C'est du cuivre coloré en jaune d'or par un vernis,

(¹) Chrysocolle (c'est-à-dire soudure d'or) de Macédoine, dans le Pseudo-Démocrite, *Coll. des Alch. grecs*, p. 50.

(²) *Introd.*, etc., p. 144.

(³) Minerai de cuivre.

comme au début des recettes 6 et 7, et dans certaines du Papyrus de Leide (*voir* plus haut, p. 153).

14. *Coloration de l'or, qui est infaillible.*

Orpiment lamelleux, 1 p.; sandaraque rousse pure, 4 p.; corps de la magnésie, 4 p.; noir de Scythie, 1 p.; natron grec, pareil au natron d'Occident, 6 p. Broyez l'orpiment en poudre impalpable, mélangez le tout, ajoutez du vinaigre d'Égypte très fort et de la bile de taureau. Broyez ensemble en consistance boueuse, et séchez au soleil pendant trois jours, etc.

On fond de l'or, on le met dans cette matière; il verdit et devient susceptible d'être broyé. On l'ajoute à poids égal avec l'argent, on fond et on trouve de l'or....

De l'or excellent et à l'épreuve... Cache ce secret sacré, qui ne doit être livré à personne, ni donné à aucun prophète.

Ce texte est remarquable, parce qu'il décèle l'origine de ces recettes d'atelier, que les praticiens se transmettaient secrètement les uns aux autres. On y rencontre d'abord le nom du *corps de la magnésie,* sorte d'amalgame mercuriel d'un usage courant chez les Alchimistes grecs, où il apparaît dès le vieux Traité du Pseudo-Démocrite (1) et se retrouve ensuite continuellement.

La première moitié de la recette est celle d'un vernis doré; mais dans la seconde on passe à la fabrication de l'or et, suivant une formule qui se retrouve sans cesse dans le papyrus de Leide et chez tous les alchimistes, il s'agit d'un or prétendu excellent et à l'épreuve (2). C'était une formule destinée à rassurer le client, sinon l'opérateur.

Enfin l'auteur termine, suivant l'usage traditionnel, en recommandant de cacher le procédé (3), et il ajoute la mention singulière des « prophètes ». Il s'agit évidem-

(1) *Coll. des Alch. grecs,* trad., p. 46.
(2) *Introd.*, etc., p. 40, au bas; Papyrus de Leide, n° 57.
(3) *Origines de l'Alchimie,* p. 22, 24.

ment des scribes sacerdotaux et prêtres égyptiens, qui portaient, en effet, le nom de prophètes ([1]) : ce qui montre que la recette a une origine égyptienne; le nom du vinaigre d'Egypte est également conforme à cette indication. Mais le rapprochement entre le natron grec et le natron d'Occident semblerait indiquer que l'écrivain de la recette présente résidait en Occident, sans doute en Italie, et qu'il a traduit sa recette d'après un texte grec. Du reste, le fait de la traduction résulte d'un grand nombre d'autres indications analogues, par exemple, celles de la première recette (p. 150), relative à la fleur de cuivre (*flos æris*), « que les Grecs appellent *Chalcantum* », et à la pierre de lune (*terra lunaris*), « qui se dit en grec *Afroselinum* » ; celle encore de la huitième recette (p. 153), concernant la soudure de Macédoine (*glutinis Macedonici*), au lieu de la chrysocolle (soudure d'or) du même pays, etc., etc.

15. *Autre fabrication d'or* ([2]).

Cuivre, 4 p.; argent, 1 p.; fondez ensemble; ajoutez orpiment non brûlé, 4 p. Chauffez fortement; laissez refroidir et mettez dans un plat. Lutez avec de l'argent et cuisez, jusqu'à ce que le produit ait pris l'apparence de la cire. Fondez et vous trouverez de l'argent. Si l'on fait cuire beaucoup, c'est de l'electrum. Avec addition d'une partie d'or, c'est de l'or excellent.

C'est une recette voisine du n° 5 précédent, ainsi que du n° 8 du Pseudo-Démocrite (*Coll. des Alch. grecs*, trad., p. 48).

La recette 16 indique comment on donne à l'or précédent la couleur convenable.

Prenez l'or ainsi préparé; mettez-le en lames de l'épaisseur de l'ongle; prenez sinopis (minium) d'Égypte, 1 p.; sel, 2 p. — Mêlez, couvrez-en la lame. Fermez (le vase) avec de l'argile et

---

([1]) *Introd.*, etc., p. 28. — *Origines de l'Alchimie*, p. 41, 128, 219, etc.

([2]) Répétée au n° 83.

cuisez trois heures. — Enlevez, vous trouverez de l'or excellent et sans défaut.

17. *Verdir l'or.*

Alun liquide, 1 p.; amome de Canope (celui employé par les orfèvres), 1 p.; or, 2 p. Fondez tout cela et vous verrez.

L'amome (parfum) de Canope est un produit égyptien.

18. *Faire de l'or à l'épreuve.*

Armenium (carbonate de cuivre), 2 p.; cadmie zonitis (1), 1 p. Broyez ensemble; ajoutez une 4e partie de colle de bœuf; cadmie partie égale. Fondez, l'or deviendra plus lourd. — On peut aussi opérer avec le cuivre.

C'est un mélange d'or et de laiton, comme dans le Papyrus de Leide (p. 32).

20. *Fabrication de l'or.*

Rouille de fer, 5 p.; pierre d'aimant, 5 p.; alun exotique, 3 p.; myrrhe, 2 p.; un peu d'or. Broyez avec du vin. C'est très utile : il y a des gens qui ne savent pas combien les liquides sont utiles ; ce sont ceux qui n'en font pas l'épreuve eux-mêmes. Il faut que les opérateurs attendent tout des merveilles divines (2). Il faut opérer ainsi sur le mélange rendu bien intime, placé dans un fourneau d'orfèvre. Avec le secours du soufflet, on en connaîtra la nature.

Cette recette exige évidemment un complément, l'indication du métal, l'argent sans doute, que le mélange était destiné à teindre. Mais son principal intérêt réside dans l'identité de la recette et du texte avec la recette et le texte 25 de la *Chimie de Moïse* (3), sauf quelques variantes. Voici, en effet, le texte de la *Chimie de Moïse,* ouvrage alexandrin congénère du Pseudo-Démocrite et probablement à peu près contemporain, c'est-à-dire remontant aux premiers siècles de l'ère chrétienne.

---

(1) *Introd.*, etc., p. 239.
(2) Merveilles des dieux, d'après le Ms. de Schlestadt.
(3) *Collection des Alch. grecs,* trad., p. 292.

Comment il faut fabriquer l'or à l'épreuve.

Prenant de la pierre magnétique, 2 drachmes; du bleu vrai, 2 drachmes; de la myrrhe, 8 drachmes; de l'alun exotique, 2 drachmes, on broie au soleil avec un vin excellent. — Il y a certaines personnes qui, ne croyant pas à l'utilité du liquide (1), ne font pas les démonstrations nécessaires. Les soufres ont des effets merveilleux lorsqu'il s'agit d'amollir. Après avoir fait un mélange intime, on fond le tout ensemble sur un fourneau d'orfèvre, on souffle et on recueille l'alliage qui en provient.

La seule différence essentielle, entre la recette de l'alchimiste grec et celle de la *Mappæ clavicula*, c'est que le traducteur latin a modifié un peu les doses, et qu'il a fait un contresens, très caractéristique d'ailleurs; car il résulte de la double signification du mot grec θεῖον, qui veut dire à la fois soufre et divin. Au lieu de parler des effets merveilleux du soufre, il a traduit « les merveilles divines »; et le copiste du Manuscrit de Schlestadt a même remplacé « divines » par « des dieux ». En tout cas, nous avons ici la démonstration rigoureuse de l'identité de source des recettes de la *Mappæ clavicula*, ou tout au moins de certaines d'entre elles, avec celles des Alchimistes grecs.

21. *Rendre l'or plus pesant.*

Opération faite avec l'or. Le travail et la peine ne sont pas perdus; mais il y a profit, et l'on tire bon parti du mélange.

Le procédé consiste à incorporer à l'or fondu une certaine quantité de fer, lequel s'y dissout, comme on sait, etc.

La facilité avec laquelle le fer s'unit à l'or était donc connue des anciens orfèvres.

---

(1) Cf. le Pseudo-Démocrite, *Collect. des Alch.*, p. 50, où la même discussion se retrouve, mais plus développée.

23. *Fusion de l'or.*

Or, 2 p.; argent, 2 p.; lame de cuivre, 1 p. Fondez.

Voir la recette n° 2 et celle du papyrus de Leide (*Introd.*, p. 40; n° 56).

24. *Pour préparer de l'or à l'épreuve* (1).

Limaille d'argent, 4 p.; cadmie, minium (2) de Sinope et cuivre brûlé (3), parties égales. Broyez le tout ensemble; lavez avec du vin, et quand le mélange est purifié, faites un gâteau; chauffez-le pour le rendre homogène (4). Fondez avec 4 p. d'or.

Cette recette, destinée à faire un alliage de faussaire, renfermant du laiton et du plomb, est donnée également dans le papyrus de Leide (*Introd.*, etc., p. 32), avec cette indication sincère, à l'usage du fabricant : *fraude de l'or*.

26. *Doublement de l'or.*

Or, 4 p.; misy, 5 p.; minium de Sinope, 5 p.
Préparation : Fondez l'or jusqu'à ce qu'il devienne d'une belle teinte, ajoutez le misy et le minium dans la masse fondue, et enlevez.

Ce texte est une variante du n° 23; mais il présente un intérêt particulier, d'abord par son titre : *Auri duplicatio,* qui répond à la δίπλωσις des alchimistes grecs. On voit par là combien était erronée l'opinion des critiques qui ont supposé *a priori* interpolé le vers de Manilius, poète latin du Ier siècle de notre ère (5) :

Materiamque manu certa duplicarier arte.

Ce vers, en effet, est d'accord avec le vieux texte de la

---

(1) *Auri probationem*, pour *aurum probatum*.
(2) *Misii*, pour *minii*.
(3) *Æs ustum*, INTROD., etc., p. 233.
(4) *Inunctum,* pour *junctum*.
(5) *Origines de l'Alchimie,* p. 70.

Mappæ clavicula, comme avec le papyrus de Leide, pour établir que les orfèvres du temps de l'empire romain, et même de Tibère, pratiquaient l'opération du doublement, c'est-à-dire la fabrication de l'or à bas titre.

Mais il y a plus, le texte précédent est la transcription à peu près littérale de l'une des recettes du papyrus de Leide (*Introd.,* p. 32, n° 17) :

Misy et minium de Sinope, parties égales pour 1 partie d'or. Après qu'on aura jeté l'or dans le fourneau et qu'il sera devenu d'une belle teinte, jetez-y ces deux ingrédients, et, enlevant la matière, laissez refroidir, et l'or est doublé.

Non seulement les deux textes sont pareils ; mais on y trouve, pour définir l'aspect de l'or fondu, une expression caractéristique, et la même dans le texte grec : καὶ γένηται ἱλαρός, et dans le texte latin : *donec hilare fiat.* C'est en quelque sorte un cachet qui décèle l'origine commune des deux recettes techniques.

La même recette exactement, avec des variantes de style un peu plus marquées, mais toujours avec le mot γενωμένῳ ἱλαρῶς, se retrouve une seconde fois dans le papyrus de Leide (*Introd.,* p. 46, n° 88).

Évidemment, ceci ne veut pas dire que le texte transcrit dans la *Mappæ clavicula* ait été traduit originairement sur le Papyrus même que nous possédons ; attendu que ce Papyrus a été tiré seulement au XIXe siècle d'une momie de Thèbes en Égypte, à ce qu'il paraît. Mais la coïncidence des textes prouve qu'il existait des cahiers de recettes secrètes d'orfèvrerie, transmis de main en main par les gens du métier, depuis l'Égypte jusqu'à l'Occident latin ; lesquels ont subsisté pendant le moyen âge et dont la *Mappæ clavicula* nous a transmis un exemplaire. L'identité de certaines de ces recettes avec celles de la *Collection des Alchimistes grecs,* d'une part, avec celles du papyrus de Leide, d'autre part, est tellement décisive qu'il m'a paru utile d'en développer la démonstration.

27. — *Autre.*

Or, 1 p.; argent, 1 p.; cuivre 1 p.; faites une lame de l'épaisseur de l'ongle; placez dessus et dessous une teinture de misy cuit, 1 p. Cuisez deux heures; enlevez et vous trouverez l'or doublé.

C'est une diplosis, à laquelle concourent à la fois les métaux surajoutés, comme dans le n° 2, et le misy, qui paraît destiné à donner à l'alliage une coloration convenable et à l'affiner par cémentation superficielle. Il a le même rôle dans le papyrus de Leide (*Introduction,* p. 31, n° 15).

28. — *Autre.*

Orichalque de première qualité en limaille, 1 p.; pour rendre la fusion facile, cadmie de Samos, 8 mines (poids); misy cuit, 8 p., c'est-à-dire douze mines; faites le mélange et fondez soigneusement avec ce mélange.

L'or destiné à être accru en poids n'est pas nommé dans la recette; mais elle est suffisamment claire. C'est une falsification, analogue à celle du n° 26, dans laquelle on ajoute du laiton en nature, en même temps que son minerai (cadmie).

Les articles qui suivent sont relatifs à l'écriture en lettres d'or et à la dorure : j'y reviendrai tout à l'heure.

Une nouvelle série de recettes pour accroître le poids de l'or, provenant sans doute d'une collection ancienne différente de celle qui a fourni les précédentes au compilateur de la *Mappæ clavicula,* est signalée par ses titres, aux n°s 65, 66, 67, avec de brèves indications :

Accroître l'or : cuivre 7 p.; orpiment doré, 6 p.
Fabriquer l'or : cuivre, 6 p.
Doublement de l'or : limaille d'argent, 1 p.

Voici maintenant une recette qui semble avoir pour objet de falsifier l'argent, en préparant un alliage de ce métal

avec le cuivre, puis en le décapant et en lui donnant la teinte par une préparation appropriée.

73. — *Fabrication de l'argent.*

Cuivre de Chypre, 2 p.; argent, 1 p.; sel ammoniac, 4 scrupules (?). Alun lamelleux et liquide ([1]), autant. Fondez le tout. — Si vous voulez travailler avec, prenez le suc exprimé du citron et du raisin broyé demi-sec ([2]); mettez-en plein le creux de la main dans un vase; cuisez beaucoup; enlevez et travaillez au feu. On teint avec la préparation qui vient d'être cuite.

74. — [*Préparation du laiton* ([3]).]

Prenez du cuivre ductile, celui que l'on appelle cuivre à chaudron, ou bien du cuivre passé au feu et battu, faites-en des lames que vous couvrez par dessus et par dessous, avec de la cadmie blanche, broyée avec soin. C'est celle de Dalmatie dont se servent les fabricants de cuivre. Lutez avec soin le fourneau au moyen de l'argile, de façon que l'air n'y pénètre pas. Chauffez pendant un jour. Ouvrez ensuite le fourneau et si le métal se comporte bien, mettez-le en œuvre; sinon faites cuire de nouveau avec la cadmie, comme ci-dessus. Si l'on a bien réussi, le cuivre de chaudron se mêle avec l'or.

C'est une préparation de laiton, susceptible d'être employé à falsifier l'or.

La rédaction même de cette recette est identique avec les huit premières lignes du n° 22 de la Chimie de Moïse (*Collection des Alch. grecs, trad.*, p. 292).

75. — *Blanchir le cuivre.*

Quand il commence à fondre, ajoutez de l'orpiment, non celui qui a subi un traitement, mais celui qui est verdâtre.

Ce procédé qui rappelle la fabrication du tombac, est à peu près le même que celui du papyrus de Leide (*Introd.*, etc.,

---

([1]) *Introd.*, etc., p. 237.
([2]) *Uvam passam*, passerilles.
([3]) Le titre donné dans le Manuscrit, « Blanchir le cuivre », est inexact.

p. 34, n° 23). La même recette est décrite aussi dans Olympiodore (*Introd.*, p. 67) et dans le Pseudo-Démocrite (*Coll. des Alch. grecs*, trad., p. 53).

La recette suivante, congénère des nos 5 et 15, montre l'emploi de ce cuivre blanchi dans la fabrication de l'or, transmutation ou falsification.

Après fusion du cuivre, ajoutez de l'orpiment, non traité à l'avance. Il blanchit et devient fragile. Lavez à plusieurs reprises avec de l'eau jusqu'à ce que le métal soit purifié; ôtez-le et vous le trouverez jauni. Lavez de nouveau avec de l'eau et vous trouverez le cuivre couleur de sang. Ajoutez de l'argent dans le fourneau et l'argent devient pareil à du corail. Mêlez une partie de ce produit et 2 parties d'or et vous faites merveille.

Le n° 85 est composé de trois formules successives, dont les deux dernières rappellent celles du papyrus de Leide [1] pour fabriquer l'asem, c'est-à-dire simuler ou falsifier l'argent. Voici celles de la *Mappæ clavicula*.

Cuivre de Chypre, 1 p., étain, 1 p.; on les fond ensemble dans le moule à monnaie [2].

Argent, 2 p.; étain purifié, 2 p. — On purifie l'étain comme il suit : on le fond avec addition de poix et de bitume [3]. Enlevez ensuite, mêlez et faites ce que vous voudrez.

Résumons maintenant, pour compléter cette étude, les recettes pour écrire en lettres d'or (Chrysographie).

DEUXIÈME SÉRIE.

RECETTES DE CHRYSOGRAPHIE ET AUTRES.

L'écriture en lettres d'or ou d'argent, sur papyrus, pierre ou métal, préoccupait déjà les scribes égyptiens. Le papyrus de Leide contient 15 à 16 formules qui y sont rela-

---

(1) *Introd.*, etc., p. 28, 29, nos 2, 3, 4 et 8, où l'intention de fraude est exposée explicitement.

(2) Fabrication de fausse monnaie?

(3) *Introd.*, p. 28, n° 2.

tives (¹). La *Collection des Alchimistes grecs* en renferme également plusieurs. Cette écriture n'a pas cessé d'être pratiquée pendant tout le moyen âge. Or la *Mappæ clavicula* expose un grand nombre de recettes à cet égard, ainsi que les Traités d'Eraclius et de Théophile. Mais je ne parlerai pas de ces dernières, postérieures à la *Mappæ clavicula*.

L'étude de la Chrysographie ayant moins d'importance que celle des alliages, je me bornerai à donner de brèves indications sur les recettes contenues dans la *Mappæ clavicula*.

Recettes de Chrysographie avec de l'or en poudre.

30. Minium, sable, limaille d'or et alun. Broyer et cuire avec du vinaigre dans un vase de cuivre.

31. Natron jaune (²), minium, vinaigre, alun, limaille d'or, orpiment, etc.

33. Limaille d'or, broyée dans un mortier d'ophite ou de porphyre rugueux, avec du vinaigre, etc.; on ajoute du sel, de la gomme, etc. On polit l'écriture avec une coquille, ou une dent de sanglier (³).

34. Orpiment, or, mercure et vinaigre, puis gomme, etc.

38. A l'or broyé on ajoute de la bile de taureau, etc. Préparation pour écrire et pour peindre sur verre, marbre, figurines.

39. Or et mercure, puis misy et cuivre. Sert pour écrire au pinceau.

40. Mercure et or, rendu fragile en le versant fondu dans l'eau où l'on a éteint préalablement à diverses reprises du plomb fondu (⁴).

(¹) *Introd.*, etc., p. 51.

(²) Substance mal connue, mais dont il est question dans le papyrus de Leide (p. 39), chez les *Alchimistes grecs* (*trad.*, p. 298, etc.) et dans Pline (*Histoire naturelle,* L. XXXI, ch. 46).

(³) V. *Introd.*, etc., p. 41, n° 58. — Pline, *Histoire naturelle.* L. XIII, chap. 25. La recette est à peu près la même que celle de Théophile, L. I, ch. 37.

(⁴) Même recette, Théophile, L. I, ch. 37.

41. Or délayé dans du sang-dragon [1]; on écrit avec la résine mise en fusion.

49. Minerai d'or et bile de taureau, etc.

50. Or broyé avec de la rouille. — Addition de mercure et de lait de femme.

Recettes de Chrysographie sans or.

37. Étain fondu avec du mercure ; l'amalgame est broyé avec de l'alun lamelleux et de l'urine d'enfant. — Sur la première écriture, on réécrit avec du safran de Cilicie et de la colle, etc.

43. Chélidoine, 1 p. ; résine, 1 p.; partie aqueuse de cinq œufs; gomme, 1 p.; orpiment doré, 1 p.; bile de tortue, 1 p.; limaille de cuivre (?), 1 p. Prenez-en 20 parties, ajoutez 2 parties de safran. Cela sert non-seulement sur papier et parchemin, mais encore sur marbre et sur verre.

Cette recette se retrouve littéralement, sauf de légères variantes, dans le papyrus de Leide (*Introd.*, etc., p. 43, recette n° 74). C'est là une nouvelle démonstration de l'origine et de la filiation des recettes de la *Mappæ clavicula*. Le safran et la bile de tortue sont aussi mentionnés dans le n° 37 du papyrus de Leide (p. 38).

44. Soufre vif, écorce de grenade, partie intérieure des figues, un peu d'alun lamelleux, mêlez avec de la gomme ; ajoutez un peu de safran.

45. 3 jaunes d'œufs et un blanc; gomme, 4 p.; safran, 1 p.; verre en poudre, 1 p.; orpiment doré, 7 p., etc.

C'est très sensiblement la même formule que le n° 58 du papyrus de Leide (*Introd.*, etc., p. 41).

46. Variante réunissant 43 et 44.

48. Natron jaune et sel, comme dans la recette 49 du papyrus de Leide (*Introd.*, p. 39).

L'orpiment forme la base de certaines recettes compliquées, difficiles à résumer (52, 53).

---

[1] Même recette, THÉOPHILE, L. I, ch. 37. — Sur l'emploi moderne du sang-dragon comme vernis doré (voir *Introd.*, etc., p. 60).

Écriture en lettres d'argent.

Écume d'argent (1), 4 p.; broyez avec fiente de colombe et vinaigre; écrivez avec un stylet passé au feu.

Cette recette est identique avec le n° 79 du papyrus de Leide (*Introd.*, p. 44).

La *Mappæ clavicula* renferme encore des recettes pour dorer et pour argenter, avec ou sans or et argent, et des recettes pour souder l'or, l'argent, le cuivre, etc., ainsi que des procédés pour teindre le verre, c'est-à-dire préparer les verres colorés; pour teindre les étoffes, le bois, etc.; d'autres procédés pour préparer les couleurs des peintres et des enlumineurs; ainsi que des notices sur un certain nombre de minéraux employés dans l'industrie des couleurs. Je me bornerai à signaler ces divers articles, dont l'examen m'entraînerait trop loin de l'objet du présent Mémoire.

Les recettes et procédés que je viens d'exposer jettent un grand jour sur les alliages et sur les pratiques des orfèvres au commencement du moyen âge, et elles montrent comment ces pratiques dérivaient directement de celles des orfèvres gréco-égyptiens, qui ont écrit le papyrus de Leide et les vieux traités du Pseudo-Démocrite, du Pseudo-Moïse, d'Olympiodore et de Zosime. On peut pousser plus loin encore la démonstration, à l'aide d'une Table qui figure en tête du manuscrit de Schlestadt, écrit au xe siècle, et dont M. Giry a bien voulu me donner communication. Cette Table renferme à peu près les mêmes titres que ceux des articles 1 à 100; mais, à partir de là, les articles de la *Mappæ clavicula* n'y sont plus relatés, si ce n'est par de rares coïncidences. Ceux de la vieille Table se rapportent à des articles perdus, et qui faisaient suite plus directement à la première Partie; car

(1) Litharge de coupellation.

ils traitent successivement du travail du cuivre, du fer, de l'étain, etc., chez les orfèvres, sujets qui ne figurent pas dans les copies actuelles de la *Mappæ clavicula*. L'indication de leur existence fournit une nouvelle lumière sur les alliages métalliques et sur les recettes usitées autrefois avec la prétention d'opérer la multiplication (alliages à bas titre) et la transmutation de l'or et de l'argent. Malheureusement, nous ne possédons que les titres de ces recettes, le texte étant perdu; mais ces titres sont déjà très significatifs.

TROISIÈME SÉRIE.

TRAVAIL DES MÉTAUX ET DU VERRE.

Articles sur le travail du cuivre (1).

Rendre le cuivre pareil à l'argent.

Traitement du cuivre. — Donner au cuivre la teinte du corail. — Denier de cuivre ou statère (2).

Ecrire sur le cuivre des lettres vertes. — Donner une couleur noire à un vase de cuivre. — Souder le cuivre au fer. — Mélange du cuivre noir. — Ecrire en cuivre rouge. — Sur un vase de cuivre, écrire des lettres noires indélébiles. — Verdir le cuivre.— Rendre le cuivre mou comme la cire (3). — Rendre le cuivre plus mou que le plomb sans le fondre, puis le fondre rapidement. — Argenter les vases de cuivre. — Donner au cuivre la teinte du saphyr. — Ecrire sur le cuivre. — Peindre des figures sur un vase de cuivre. — Ecrire en lettres cuivrées. — Faire des figures de cuivre.

On obtient comme il suit du cuivre sans ombre pour ce qui l'exige. — Ce qui produit la teinte.

Fabrication du cuivre de Chypre. — *Idem*, du cuivre poli.

Comment on enlève le corps de la magnésie.

Comment on enlève la teinte sombre.

---

(1) On donne ici tous les titres, même ceux relatifs à l'écriture et aux soudures, qui répondent à des sujets traités ailleurs pour l'or.

(2) *Introd.*, etc., p. 33 : papyrus de Leide, n° 29.

(3) *Introd.*, etc., p. 42 : papyrus de Leide, n° 68.

Comment on prépare le soufre pour la teinte.
Traitement de la sandaraque.
Préparation de la pyrite pour les teintes.

Parmi ces recettes diverses, je remarque spécialement la mention du *corps de la magnésie,* expression courante parmi les alchimistes (1) et déjà rencontrée plus haut (p. 155); et celle de l'*ombre*, ou couleur sombre du cuivre, et des procédés par lesquels on l'enlève; ce qui est aussi courant chez les auteurs grecs (2).

L'emploi du soufre, de la sandaraque et de la pyrite, pour teindre le cuivre, était également dans leurs pratiques (3).

Articles sur le travail du fer.

Donner au fer une teinte dorée. — Une teinte argentée. Écrire en lettres dorées sur le fer. — Dorure du fer.

Articles sur le travail du plomb.

Blanchir le plomb. — Teindre le plomb. — Plomber les objets de cuivre (ou cuivrer les objets de plomb?). — Durcir le plomb (4). — Verdir le plomb. — Emploi de la pyrite.

Articles sur le travail de l'étain.

Blanchir l'étain. — Rendre l'étain pareil à l'argent (5).

Articles sur les verres colorés.

Puis viennent des préparations de verres colorés, dont les analogues se retrouvent dans la *Mappæ clavicula,*

---

(1) *Collection des Alchimistes grecs,* traduction, p. 46 (Pseudo-Démocrite); p. 184 (Zosime) et *passim.*
(2) Même recueil, p. 46, et p. 6, et *passim.*
(3) *Voir* notamment : *Sur la diversité du cuivre brûlé, Collection,* etc., p. 154.
(4) *Introduction,* etc., p. 28, papyrus de Leide, n° 1
(5) *Idem,* p. 28 et 41, papyrus de Leide, n° 3 et 61.

telle que nous la possédons. Voici les titres donnés par la vieille Table.

Fabrication du bleu. — Autre, couleur de feu. — Peindre sur e verre, ce qui ne puisse s'effacer.
Fabriquer du verre incassable.

Ce dernier titre de recette est très remarquable; le verre incassable paraissant avoir réellement été découvert sous Tibère et avoir donné lieu à une légende qui en faisait du verre malléable : légende rapportée par Pétrone, Pline, Dion Cassius, Isidore de Séville (¹). D'après Pline, Tibère fit détruire la fabrique, de peur que cette invention ne diminuât la valeur de l'or et de l'argent. D'après Dion Cassius, il fit tuer l'auteur. Pétrone, reproduit par Isidore de Séville, par Jean de Salisbury et par Eraclius, prétend aussi qu'il le fit décapiter, et il ajoute cette phrase caractéristique, qui s'applique aussi bien au verre incassable : *Si vasa vitrea non frangerentur, meliora essent quam aurum et argentum :* « Si les vases de verre n'étaient pas fragiles, ils seraient préférables aux vases d'or et d'argent. » Ces récits se rapportent évidemment à un même fait historique, plus ou moins défiguré par la légende : l'invention aurait été supprimée, par la crainte de ses conséquences économiques. Il est curieux de la retrouver signalée dans nos recettes d'orfèvres, comme si la tradition secrète s'en fût conservée dans les ateliers. J'en ai rencontré quelques autres indices dans les auteurs du moyen âge, le faux Raymond Lulle notamment (²). On sait que le procédé du verre incassable a été découvert de nouveau de notre temps.

Fabrication du callaïnum (³). — Dorure du verre. — Tracer

(¹) PÉTRONE, *Satyricon,* ch. 51. — PLINE, *Histoire naturelle,* L. XXXVI, ch. 66. — DION CASSIUS, L. LVII, ch. 21. — ISIDORE DE SÉVILLE, *Étym.,* L. XVI, ch. 16. — ERACLIUS, L. III, ch. 6.

(²) *Theatrum chemicum,* t. IV, p. 170; *Bibliotheca chemica,* t. I p. 849; *Guidonis Magni de Monte, Th. ch.*, t. VI, p. 561, etc.

(³) Ce mot se retrouve dans plusieurs articles sous la forme inexacte

des arbres et des fruits de toutes couleurs sur un flacon. — Souder le verre. — Peindre en or sur bois, sur verre ou tout autre vase.

Peindre sur verre d'une façon indélébile.

Articles sur la fabrication des perles.

C'est un autre sujet, qui est traité longuement dans la *Collection des Alchimistes grecs*. Il forme trois titres d'articles dans la vieille Table de la *Mappæ clavicula*.

Nouvelle série d'articles relatifs à l'or et autres.

Nous revenons ensuite à des procédés de transmutation tout à fait caractérisés : il n'y manque même pas l'indication d'une incantation qui accompagnait les opérations.

Fabrication de l'or. — Prière que vous récitez pendant la fabrication, ou la fusion consécutive, afin que l'or soit réussi.

Suit un article qu'il eût été fort intéressant de comparer avec les listes actuelles de signes et des noms, telles qu'elles figurent en tête des manuscrits alchimiques grecs ([1]) :

Interprétation des mots et des signes.

Puis on revient aux recettes de couleurs.

Fabrication de (verres) blancs. — D° verts. — D° couleur hyacinthe. — Délayer le cristal. — Couleur bois (?). — Des espèces tinctoriales. — Comment on broie la magnésie.

Puis

Coloration de l'or. — Purification du cuivre de trompettes. — Fabrication de l'or (4 articles). — Multiplier l'or. — Fabrication de l'or (2 recettes). — Admirable fabrication de l'or.

---

calamo; il s'agit en réalité d'un cristal coloré en vert (*voir* mon article dans le *Journal des Savants*, 1889).

([1]) *Introd.*, etc., p. 92 et suivantes.

Cette Table d'articles perdus, jointe aux articles développés que j'ai traduits, confirme l'étroite parenté entre les recettes du manuel d'orfèvrerie dont elles étaient tirées, avec celles du papyrus égyptien et des écrits grecs égyptiens du Pseudo-Démocrite, du Pseudo-Moïse et auteurs congénères.

Il existe même certaines indications, propres à montrer que plusieurs des articles reproduits par la *Mappæ clavicula* ont été, non seulement traduits du grec, comme je l'ai rappelé, mais écrits par des païens. En effet, l'article 54 parle des *images des dieux;* en voici la traduction, qui offre des détails techniques intéressants.

Préparer de l'or vert : prenez or, 4 p.; argent, 2 p.; fondez ensemble...., tracez ici la figure d'homme que vous voudrez; elle aura une couleur verte, qui sera agréable et décorative, avec l'apparence et la vivacité des personnes vivantes. — Si vous désirez faire de l'or rouge, vous ajouterez 1 p. de cuivre; fondez du cuivre de première qualité à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'il prenne une apparence de terre cuite et fondez-le avec les poids ci-dessus (d'or et d'argent). — Pour faire l'image d'une femme, prenez-en une partie et 4 p. d'argent; vous aurez un alliage qui reproduira un corps de femme éclatant, après qu'on l'aura nettoyé. — Plus tard on a imaginé de faire les images des dieux noires, avec un alliage d'or, d'argent, de cuivre et d'autres produits mélangés. Le mélange et la fabrication seront exposés dans ce qui suit.

Sans nous arrêter à ce procédé, fort curieux au point de vue artistique, nous noterons seulement l'indication de la représentation des Dieux. Elle se trouvait encore dans un autre article, dont la vieille Table du manuscrit de Schlestadt indique le sujet dans les termes suivants :

En mélangeant l'or vrai avec une autre substance, on fabrique des images de Dieux, qui paraissent pour ainsi dire corporelles.

D'après cette indication réitérée et quelques autres, il paraît donc établi que certains articles, au moins dans

leur rédaction primitive, remonteraient à l'époque païenne; c'est-à-dire qu'ils seraient contemporains du papyrus de Leide. Les synonymes de mots gréco-latins, cités à plusieurs reprises, sont conformes à cette opinion; le texte latin étant, dès sa première rédaction, traduit d'un texte grec plus ancien.

Elle nous ramènerait, je le répète, jusqu'au doublement des métaux relaté dans Manilius, et jusqu'à l'essai de Caligula, exécuté avec l'orpiment dans le but de préparer de l'or; essai que relate Pline (1), sans en donner autrement le détail. D'après le nom de l'orpiment, il répondrait peut-être à quelque recette du papyrus de Leide ou du texte présent, mettant en jeu les composés arsénicaux.

Il résulte de l'ensemble des données que je viens d'exposer que la connaissance de l'Alchimie, venue d'Égypte, serait parvenue à Rome à l'époque de l'Empire romain : résultat d'ailleurs conforme aux indications que j'ai développées ailleurs (2) sur l'École démocritaine, déjà connue de Sénèque, de Pline, d'Aulu-Gelle, et même de Vitruve.

Les pratiques réelles et les imaginations des vieux métallurgistes et orfèvres égyptiens, dont la date initiale se perd dans la nuit des temps, ont donc été transmises de bonne heure aux artisans italiens, et se sont perpétuées dans les ateliers, à travers les temps barbares de l'époque carlovingienne, jusqu'au xe siècle, époque de la transcription du Manuscrit de Schlestadt. Ces pratiques, ainsi transmises directement, se sont rejointes, deux siècles après, avec les théories des alchimistes grecs, revenues en Occident par l'intermédiaire des Arabes.

---

(1) *Origines de l'Alchimie*, p. 69.
(2) *Id.*, p. 156.

SUR L'OXYDATION DU SOUFRE DES COMPOSÉS ORGANIQUES;

Par MM. BERTHELOT, ANDRÉ et MATIGNON.

L'oxydation totale du soufre des composés organiques et sa tranformation en acide sulfurique, dosable sous forme de sulfate de baryte, est une opération difficile et pénible par les procédés ordinaires. L'emploi de l'acide nitrique ou du chlore ne la réalise que dans certaines conditions et la combustion totale par l'oxygène libre donne lieu à des complications difficiles à écarter, telles que la production de l'acide sulfureux et même celle du soufre. A la vérité, on peut obtenir cette oxydation complète par une méthode très sûre et très exacte que j'ai eu occasion d'exposer récemment ([1]), et qui consiste à distiller le produit à travers une longue colonne de carbonate de soude ou de potasse, chauffée au rouge sombre dans un tube à analyse organique; puis à suroxyder les sulfures et oxysels du soufre, à la même température, par le moyen de l'oxygène libre : tout est changé ainsi en sulfate. Mais l'opération est longue et délicate.

J'ai trouvé un procédé beaucoup plus rapide et non moins exact : il consiste à brûler la matière organique sulfurée dans l'oxygène comprimé à 25 atmosphères, au sein de la bombe calorimétrique, et en présence de 10^{cc} à 15^{cc} d'eau. La combustion est instantanée, et elle donne uniquement naissance à de l'acide sulfurique étendu, toutes les fois que le composé organique est assez riche en hydrogène. S'il ne l'est pas suffisamment, il suffira d'ajouter à la matière son poids de camphre, ou même une dose moindre; précaution utile dans tous les cas, d'ailleurs.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XV, p. 121.

Après la combustion, on ouvre la bombe. On recueille l'eau qu'elle contient, et on lave l'intérieur de la capacité à plusieurs reprises avec de l'eau distillée : la liqueur obtenue ne contient, en général, pas autre chose que de l'acide sulfurique et quelques traces d'acide azotique. On la précipite par le chlorure de baryum ; le sulfate de baryte est récolté et pesé avec les précautions ordinaires.

Dans certains cas, fort rares et qui se présentent seulement avec les corps peu hydrogénés, la combustion peut être incomplète : on en est averti aussitôt par l'odeur d'acide sulfureux, dans les gaz qui se dégagent au moment où l'on desserre le robinet de la bombe ; ou mieux, par l'action de la liqueur intérieure sur une solution d'iode. On recommence alors la combustion, en ajoutant à la matière son poids, ou la moitié de son poids de camphre, suivant les cas. La combustion, ainsi exécutée, a toujours été trouvée totale.

Voici les résultats obtenus en opérant sur des poids de matière voisins de 1gr : nous donnerons d'abord les chiffres observés avec les corps pauvres en soufre, mais fixes et difficiles à brûler, tels que les albuminoïdes ; puis avec des composés riches en soufre, tels que le thiophène, la taurine, le sulfure de carbone.

1. *Albumine* d'œuf purifiée.

Soufre trouvé, 1,67 ; 1,59 ; 1,59 centièmes.

Les analyses de Mulder ont donné	1,60
» Rühling	1,77, etc.
2. *Gluten*. — Soufre dans la bombe	0,90
» Par le carbonate de soude et l'oxygène	1,10
3. *Fibrine végétale* (blé). — Soufre dans la bombe.	0,97
» Par le carbonate de soude et l'oxygène	1,10
» Rühling a donné	0,98
» Mulder, fibrine de blé	1,04

4. *Vitelline.* — Soufre dans la bombe				1,26
»	Par le carbonate de soude et l'oxygène.			1,25
»	Noad a indiqué			1,67
5. *Fibrine du sang de veau.* — Soufre dans la bombe.				1,17
»	Mulder a donné			1,20
»	Rühling	1,23	à	1,45
6. *Laine purifiée.* — Soufre dans la bombe.		3,71	et	3,59
»	Mulder et Schultze ont donné, de	3,73	à	3,41

Il ne s'agit jusqu'ici que de corps assez pauvres en soufre, qui ont été brûlés d'ailleurs sans aucune addition.

Voici des composés plus riches en soufre :

7. *Thiophène.* — $0^{gr},5884$ et $0^{gr},6814$ brûlés dans la bombe. D'après les poids du sulfate de baryte, soit $1^{gr},6316$ et $1^{gr},8885$ respectivement :

	Soufre			
	trouvé		calculé	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
I	$0^{gr},2236$	38,07	$0^{gr},2243$	38,09
II	$0^{gr},2593$	38,07	$0^{gr},2595$	38,09

La combustion du thiophène s'opère si bien qu'elle a été totale dans une expérience, même sans aucune addition d'eau, autre que celle de la vapeur qui saturait l'oxygène avant la compression. Toutefois il est plus sûr d'ajouter 10^{cc} d'eau.

8. *Taurine.* — La taurine pure ayant fourni un peu d'acide sulfureux dans un premier essai, où l'on avait essayé d'en brûler un poids trop fort d'ailleurs (près de 2^{gr}), on a recommencé en y ajoutant environ la moitié de son poids de camphre; toujours en opérant en présence de 10^{cc} d'eau. Dans ces conditions, les combustions sont parfaites.

On a obtenu, en opérant sur $1^{gr},1781$ et $1^{gr},1067$ de taurine cristallisée, suivant les poids de sulfate de baryte, soit $2^{gr},1705$ et $2^{gr},0454$ respectivement. D'où l'on déduit :

	Soufre			
	trouvé		calculé	
	en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
I..........	$0^{gr},2981$	25,3	$0^{gr},3015$	25,6
II	$0^{gr},2809$	25,4	$0^{gr},2833$	25,6

Sulfure de carbone. — Enfin, pour pousser la méthode à l'extrême, on a opéré sur le sulfure de carbone, pesé avec les précautions convenables (*voir* le Mémoire suivant). On y ajoutait un poids presque égal de camphre, et l'on opérait en présence de 15^{cc} d'eau. La combustion se fait bien, sans production d'acide sulfureux.

En opérant sur $0^{gr},7052$, on a obtenu le poids suivant de sulfate de baryte, $4^{gr},3155$. D'où :

Soufre			
trouvé		calculé	
en poids.	en centièmes.	en poids.	en centièmes.
$0^{gr},5927$	84,05	$0^{gr},5938$	84,21

Le soufre pur, même avec addition de pastilles de naphtaline superposées, n'a pas pu être brûlé sans production d'acide sulfureux : probablement parce que l'eau n'était pas présente en dose suffisante, dans l'acte même de la combustion.

Ces résultats montrent la généralité de la méthode : elle est si simple et d'une exécution si facile et si prompte que je ne doute pas qu'elle ne soit adoptée dans tout laboratoire, convenablement outillé pour mettre en œuvre l'oxygène comprimé.

CHALEUR DE COMBUSTION DE QUELQUES COMPOSÉS SULFURÉS;

PAR MM. BERTHELOT ET MATIGNON.

Les procédés employés jusqu'ici pour mesurer la chaleur de combustion des composés sulfurés laissent beaucoup à désirer, en raison de leur complication. En effet, il se produit, dans les conditions ordinaires, non seulement un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, mais en outre un mélange d'acide sulfureux et d'acide sulfurique : ce dernier tantôt anhydre, tantôt hydraté et dans un état variable d'hydratation. L'analyse très exacte d'un semblable mélange, *dans l'état précis qui répond à l'instant même de la combustion,* est à peu près impraticable, soit en raison de la tension de vapeur considérable de l'acide sulfurique anhydre (¹), s'il n'y a pas d'eau présente; soit, en présence de l'eau, en raison de l'oxydation continue de l'acide sulfureux sous les influences simultanées de l'oxygène et de l'eau. Aussi l'état final des systèmes, au moment exact qui répond à la mesure calorimétrique, est-il imparfaitement connu, et les résultats obtenus jusqu'à présent dans cet ordre d'étude, quels qu'en soient les auteurs, ne sauraient être regardés que comme des approximations provisoires. L'emploi de la bombe calorimétrique et la combustion totale et instantanée du soufre qu'elle réalise, en même temps que celles du carbone et de l'hydrogène, permettent d'arriver à des résultats beaucoup plus sûrs et plus exacts; l'état final étant parfaitement stable et défini dans ces conditions nouvelles, ainsi qu'il a été démontré dans le Mémoire précédent. Les analyses qui y sont relatées ont été exécutées en même temps que les déterminations des chaleurs de combustion qui suivent.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique,* 5ᵉ série, t. XXII, p. 425; 1881.

I. — Thiophène : $C^8H^4S^2 = 84^{gr}$; liquide.

On a fait trois expériences, dont voici les données :

I. On a fabriqué d'abord une légère ampoule de collodion, enveloppant la capsule de platine où se font les combustions, et préparée suivant des artifices déjà signalés [1].

Cette ampoule étant pesée, ainsi que la capsule de platine, on introduit par son goulot, sans le mouiller, une certaine dose de thiophène, voisine de 1^{gr}, laquelle se trouve dès lors contenue dans le vase de platine, sans aucun contact du liquide lui-même avec le collodion. On ferme le col de l'ampoule avec un fil de platine ou de collodion; puis on pèse très exactement le thiophène. Il ne reste plus qu'à placer le tout dans la bombe, à y comprimer de l'oxygène à 25^{atm} et à opérer la combustion par le procédé ordinaire.

Poids du thiophène	$0^{gr},5884$
Poids de l'ampoule en collodion.	$0^{gr},0199$
Eau ajoutée dans la bombe....	10^{cc}
$\Delta' t$........................	$1^{\circ},939$
Correction..................	$0,037$
Δt........................	$1^{\circ},976$

$$\Sigma\mu = 2409,8.$$

Chaleur dégagée, brute...........		$4761^{cal},7$
A retrancher :		
Combustion du fer	$22^{cal},4$	
Coton-poudre	$45,2$	
Formation de l'acide azotique (dosé séparément; sur un tiers de la liqueur, soit en tout : $0^{gr},045$ AzO^5).	$12,0$	
	$79^{cal},6$	$79^{cal},6$
Chaleur répondant au thiophène brûlé.		$4682^{cal},1$
Soit, pour 1^{gr}.............	$7957^{cal},3$	

(1) Berthelot et Petit, ce Recueil, 6e série, t. XVIII, p. 108.

La métamorphose totale du soufre du thiophène en acide sulfurique étendu, dans cette expérience, a été vérifiée par un dosage de sulfate de baryte, indiqué plus haut (p. 175), lequel a été exécuté sur un tiers de la liqueur, préalablement ramenée très exactement au volume de 300^{cc}.

La proportion de l'eau à l'acide, au moment de la combustion, était celle de SO^4H : $67HO$ sensiblement.

II. Mêmes dispositions.

Poids du thiophène	$0^{gr},8657$
Poids de l'ampoule	$0^{gr},0266$
Eau placée dans l'intérieur de la bombe	25^{cc}
$\Delta' t$	$2^{\circ},818$
Correction	$0,065$
Δt	$2^{\circ},833$

$$\Sigma\mu = 2424,8.$$

Chaleur dégagée, brute		$6990^{cal},8$
A retrancher :		
Combustion du fer	$22,4$ cal	
» Coton-poudre	$60,4$	
Chaleur de formation de l'acide azotique étendu (dosé séparément : $0^{gr},054\,AzO^5$)	$14,0$	
	$96^{cal},8$	$96,8$
Chaleur répondant au thiophène		$6894^{cal},0$
Soit, pour 1^{gr}	$7963^{cal},5$	

La métamorphose totale du soufre du thiophène en acide sulfurique étendu a été vérifiée ; il n'y avait pas trace d'acide sulfureux dans la liqueur.

Le rapport entre l'acide sulfurique et l'eau dans cette combustion était $SO^4H + 135HO$.

III. Thiophène	$0^{gr},6814$	
Ampoule	$0^{gr},0221$	
Eau ajoutée	10^{cc}	
$\Delta' t$	$2^{o},254$	
Correction	$0,043$	
Δt	$2^{o},297$	

$$\Sigma \mu = 2409,8.$$

Chaleur dégagée, brute		$5535^{cal},3$
Fer	$22^{cal},4$	
Coton-poudre	$52,0$	
Acide azotique ($0^{gr},062\ AzO^5$)	$16,4$	
	$90^{cal},8$	$90,8$
Combustion du thiophène		$5444^{cal},5$
Pour 1^{gr}	$7989^{cal},6$	

Le soufre était changé entièrement en acide sulfurique, comme il résulte de l'analyse de la page 179.

Rapport entre l'acide sulfurique et l'eau dans cette expérience,

$$SO^4H + 57HO \text{ environ.}$$

IV. Nous avons fait une autre expérience sans aucune addition d'eau, laquelle a donné des résultats concordant avec les trois précédentes, pourvu que l'on tienne compte de ce fait que l'acide formé ne renfermait guère plus de 2HO pour SO^3. Toutefois, la dose d'eau n'étant pas connue avec pleine sécurité dans cet essai, en raison de la condensation de la vapeur d'eau qui saturait l'oxygène avant sa compression, nous préférons ne pas donner les résultats de cette combustion. En tout cas, elle a démontré que la transformation du soufre en acide sulfurique était totale, même dans ces conditions.

On déduit de ces résultats la chaleur de combustion répondant aux produits suivants :

$C^8H^4S^2 + 26O +$ eau

$= 4C^2O^4 + H^2O^2 + S^2O^6$, H^2O^2 étendu ($90H^2O^2$ en moyenne).

Pour 1^{gr} .... $7970^{cal},1$

Soit pour 1 molécule $= 84^{gr}$: $+ 669^{Cal},5$ à volume constant;

$670^{Cal},9$ à pression constante.

On en déduit :

Chaleur de formation par les éléments :

$$C^8 \text{ (diamant)} + H^4 + S^2 \text{ (octaédrique)}$$
$$= C^8H^4S^2 \text{ liquide} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \quad -14^{Cal},9.$$

II. — TAURINE : $C^4H^7AzS^2O^6 = 125^{gr}$, cristallisée.

Un premier essai, exécuté avec $1^{gr},8430$ de matière, a donné lieu à une dose notable d'acide sulfureux. La chaleur de combustion, calculée en tenant compte de ce fait par un dosage spécial, et en la rapportant comme ci-dessus à une formation complète d'acide sulfurique étendu, serait de $3120^{cal},0$ par gramme. Mais ce procédé de calcul ayant paru peu sûr, nous avons recommencé les expériences en ajoutant à la taurine le tiers environ de son poids de camphre, disposé en deux petites pastilles, l'une placée au-dessus, l'autre au-dessous de la taurine. La chaleur de combustion du camphre, qui entre comme élément de calcul, a été tirée des expériences de M. Louguinine (1).

On opérait toujours avec addition de 10^{cc} d'eau dans la bombe.

Dans ces conditions, la combustion s'opère complètement, sans qu'il se forme trace d'acide sulfureux.

Voici les données des expériences :

I.	Taurine	$1^{gr},1067$
	Camphre	$0^{gr},3685$
	Eau ajoutée dans la bombe	10^{cc}
	$\Delta' t$	$2°,792$
	Correction	$0,044$
	Δt	$2°,836$

$$\Sigma\mu = 2409,8.$$

(1) Ce Recueil, 6e série, t. XVIII, p. 381.

Chaleur dégagée, brute..........		6834^cal^,3
Chaleur dégagée par le camphre..	3399^cal^,4	
Combustion du fer.............	22,4	
Formation d'acide azotique.... (AzO^5 = 0^gr^,056)...........	14,8	
	3436^cal^,6	3436,6
Combustion de la taurine........		3397^cal^,7
Soit, pour 1^gr^.................	3070^cal^,1	
II. Taurine.....................	1^gr^,1781	
Camphre.......................	0^gr^,4491	
Eau ajoutée	10^cc^	
$\Delta' t$	3°,206	
Correction	0,042	
Δt	3°,248	

$$\Sigma \mu = 2407,8.$$

Chaleur dégagée, brute..........		7820^cal^,7
Combustion du camphre.........	4143^cal^,0	
» du fer...............	22,4	
Formation d'acide azotique..... (AzO^5 = 0^gr^,050)...........	13,2	
	4178^cal^,6	4178,6
Combustion de la taurine........		3642^cal^,1
Soit, pour 1^gr^..................	3091^cal^,1	

Le dosage de l'acide sulfurique formé dans ces deux combustions a été donné plus haut (p. 176) : il indique une combustion totale.

La chaleur de combustion moyenne pour la réaction

$$C^4H^7AzS^2O^6 + 15O + \text{eau}$$
$$= 2C^2O^4 + 5HO + Az + S^2O^6, H^2O^2 \text{ étendu } (64H^2O^2)$$

est donc

Pour 1^gr^........................ 3080^cal^

Soit pour 1 molécule = 125^gr^ :
+ 385^Cal^,0 à volume constant;

$+ 385^{Cal},7$ à pression constante.

On en déduit :

Chaleur de formation par les éléments :

$$C^4(\text{diamant}) + H^7 + Az + S^2(\text{octaédrique}) + O^6 .. \quad +185^{Cal},7$$

III. — Sulfure de carbone : $C^2S^4 = 76^{gr}$.

On a opéré en ajoutant à un poids connu de sulfure de carbone un poids également connu de camphre, dont la chaleur de combustion a été tirée des expériences de M. Louguinine. Le poids du camphre était un peu plus faible que celui du sulfure de carbone.

On fabriquait d'abord une ampoule de collodion pesée, à fond de platine, comme plus haut (p. 178); on y introduisait le camphre, que l'on pesait ensuite ; puis du sulfure de carbone. On obturait le col de l'ampoule et l'on pesait : ce qui donnait le poids du sulfure de carbone. On introduisait le système aussitôt dans la bombe et l'on procédait comme à l'ordinaire.

Dans cette manière d'opérer, le camphre est dissous dans le sulfure de carbone avant la combustion, ce qui absorbe un peu de chaleur. Pour en tenir compte, on a fait deux essais préliminaires dans un calorimètre, afin de mesurer la chaleur absorbée par cette dissolution, opérée suivant des rapports voisins de ceux de l'expérience de combustion. Dans ces essais, on employait 20^{gr} de camphre et 30^{cc} de sulfure de carbone, réagissant dans un tube bien bouché. On a trouvé :

A 15°,5	$-118^{cal},7$
A 17°	-112^{cal}
Moyenne à 16°,2..........	$-115^{cal},3$

Soit, pour 1^{gr} de camphre : $-5^{cal},7$;

Pour 1 molécule ($C^{20}H^{16}O^2 = 152^{gr}$) : $-0^{Cal},88$

Le poids employé dans les combustions étant voisin

de $0^{gr},5$, la correction correspondante demeure voisine de $-2^{cal},8$, c'est-à-dire négligeable. Cependant nous avons préféré la faire, comme il va être dit.

3 combustions de sulfure de carbone ont été exécutées par ce procédé. Dans aucune, il ne s'est formé trace d'acide sulfureux (*voir* le dosage de la p. 176).

I. Poids du sulfure de carbone	$0^{gr},7908$	
Camphre	0,4675	
Ampoule de coton-poudre	0,0377	
Eau ajoutée dans la bombe	15^{cc}	
$\Delta' t$	$3°,453$	
Correction	$0°,073$	
Δt	$3°,526$	

$\Sigma\mu = 2414,8.$

Chaleur dégagée, brute		$8514^{cal},7$
Dissolution du camphre (en signe contraire)	$2^{cal},6$	
Combustion du camphre	4312,7	
» du fer	22,4	
» du coton-poudre	85,6	
Formation d'acide azotique (dosé : $0^{gr},117\ AzO^5$)	31,0	
	$4454^{cal},3$	4454,3
Combustion du sulfure de carbone		$4060^{cal},4$
Soit, pour 1^{gr}	$5134^{cal},5$	

État final : $SO^4H + 36HO$.

II. Poids du sulfure de carbone	$0^{gr},5687$
Poids du camphre	0,5134
Ampoule	0,0310
Eau ajoutée dans la bombe	15^{cc}
$\Delta' t$	$3°,171$
Correction	$0°,092$
Δt	$3°,263$

$\Sigma\mu = 2412,8$

Chaleur dégagée, brute...........		$7873^{cal},0$
Dissolution du camphre...........	$2^{cal},9$	
Camphre..........................	$4736,2$	
Fer..............................	$22,4$	
Coton-poudre.....................	$70,4$	
Acide azotique...................	$25,2$	
	$4857^{cal},1$	$4857,1$
Combustion du sulfure de carbone.		$3015^{cal},9$
Soit, pour 1^{gr}....................	$5303^{cal},0$	

État final : $SO^4H + 55HO$.

III. Poids du sulfure de carbone.......	$0^{gr},7052$
Poids du camphre...............	$0,5365$
Ampoule........................	$0,0305$
Eau............................	15^{cc}
$\Delta' t$.............................	$3°,525$
Correction.....................	$0°,100$
Δt..............................	$3°,625$

$$\Sigma\mu = 2412,8.$$

Chaleur brute....................		$8746^{cal},5$
Dissolution du camphre...........	$3^{cal},0$	
Combustion du camphre............	$4949,2$	
» du fer.....................	$22,4$	
» du coton-poudre............	$69,2$	
Acide azotique...................	$25,2$	
	$5069^{cal},2$	$5069,2$
Combustion du sulfure de carbone.		$3677^{cal},5$
Soit, pour 1^{gr}....................	5215^{cal}	

État final : $SO^4H + 40HO$.

On a donc pour 1^{gr} :

	$5135^{cal},0$
	$5303,0$
	$5215,0$
Moyenne.....	5217^{cal}

ce qui répond à la réaction suivante :

Chaleur de combustion :

C^2S^4 liquide + $10\,O$ + $2\,H^2O^2$ + eau
= C^2O^4 gaz + $2\,S^2O^6$, H^2O^2 ét. (mêlé avec $40\,H^2O^2$) environ.

Pour 1gr, en moyenne....	5217cal
Pour 1 molécule = 76gr.	+ 396Cal,4 à volume constant
»	+ 398Cal,1 à pression constante

On en déduit :

Chaleur de formation :

C^2 (diamant) = S^4 (oct.) = C^2S^4 liquide....	— 22Cal,6
gazeux....	— 29Cal,0

J'ai insisté depuis longtemps sur le caractère endothermique de la formation du sulfure de carbone et sur les conditions singulières qui président à cette formation par les éléments, laquelle s'effectue précisément dans les limites de la dissociation du composé [1] et avec un changement isomérique d'état du carbone, tendant à passer à l'état de graphite [2]. La possibilité de faire détoner la vapeur du sulfure de carbone au moyen du choc du fulminate de mercure [3], conformément à ce que j'ai démontré il y a quelques années, pour les gaz acétylène et cyanogène, en résolvant tous ces corps en leurs éléments, est aussi d'accord avec leur formation endothermique. Ce n'est pas ici le lieu de s'étendre davantage sur ces points, si ce n'est pour en montrer la conformité avec les déterminations calorimétriques.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XVIII, p. 168, et 4e série, t. XIX, p. 420, 425.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIX, p. 423; 1870).

(3) THORPE, *Journal of Chem. Soc., Trans.*, t. LV, p. 220; 1889.

SUR LES ACIDES PHOSPHOTUNGSTIQUES ET PHOSPHOTUNGSTATES;

PAR M. E. PÉCHARD.

INTRODUCTION.

Depuis les remarquables recherches de M. Marignac [1] sur les silicotungstates, on sait que, par sa combinaison avec la silice, l'acide tungstique peut donner naissance à des composés nettement définis, bien que la quantité de silice y soit toujours très petite.

On connaît aujourd'hui un grand nombre d'acides mixtes analogues aux acides silicotungstiques. Je citerai, par exemple, les acides phosphotungstiques, arséniotungstiques, vanadiotungstiques, borotungstiques et platinotungstiques.

Par ses combinaisons avec l'acide tungstique, l'acide phosphorique est, parmi les acides minéraux, celui qui donne les composés les plus nombreux et les plus variés; c'est pour cette raison que j'ai pu espérer contribuer à leur étude par mes recherches.

Ce travail a été fait au laboratoire de recherches de l'École Normale, et j'ai été dirigé par les conseils de M. Joly. J'adresse ici à ce maître bienveillant mes plus respectueux remerciements.

Je remercie également M. Dufet, maître de Conférences à l'École Normale, qui a bien voulu faire pour mon travail de nombreuses déterminations cristallographiques.

---

[1] *Annales de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. III, p. 5.

HISTORIQUE.

En 1863, Scheibler [1] observait qu'en ajoutant de l'acide phosphorique à un tungstate alcalin, on obtenait un réactif très sensible pour les alcaloïdes. Ce savant attribua tout d'abord cette propriété à la formation d'acide métatungstique; mais, en continuant cette étude, il reconnut l'existence d'acides nouveaux, contenant de l'acide tungstique et de l'acide phosphorique. La propriété qu'ont ces acides ou les sels qui en dérivent de précipiter les alcaloïdes a attiré l'attention d'un grand nombre de chimistes; aussi me paraît-il nécessaire, avant d'exposer les résultats que j'ai obtenus, de passer en revue les Mémoires publiés sur ce sujet.

Scheibler prépara le premier phosphotungstate en chauffant une dissolution de paratungstate de soude avec de l'acide phosphorique. Au bout de quelques jours, le sel se déposait en beaux cristaux, dont la composition correspondait à la formule brute

$$Na^5 Tu^{12} Ph^2 O^{62} H^{11} + 13 H^2 O^2.$$

Par double décomposition avec le chlorure de baryum, il produisait un sel de baryte peu soluble, qui, décomposé par l'acide sulfurique, donnait un acide phosphotungstique. Cet acide se déposait en gros cristaux brillants, très solubles dans l'eau et ayant pour formule

$$Tu^{22} Ph O^{86} H^{15} + 18 H^2 O^2.$$

En partant d'un autre tungstate de soude, le même auteur obtint un second acide d'apparence cubique, qui répondait à la formule

$$Tu^{20} Ph O^{76} H^{11} + 8 H^2 O^2.$$

---

(1) *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. V, p. 801.

Scheibler remarque la facilité avec laquelle ces deux composés nouveaux précipitent les alcaloïdes et, tout en comparant ces acides aux acides silicotungstiques, il ne donne leur formule qu'avec réserve.

J'insisterai sur ce fait, qu'en découvrant ces combinaisons nouvelles, Scheibler a paru entrevoir le rôle qu'y jouait l'acide métatungstique.

W. Gibbs [1] reprit l'étude des combinaisons phosphotungstiques dans une série de Mémoires publiés de 1880 à 1883.

Cet auteur admet l'existence de six séries de combinaisons de l'acide tungstique et de l'acide phosphorique. On peut avoir ainsi des composés dans lesquels, pour 1 équivalent d'acide phosphorique, on trouve 24, 22, 20, 18, 16 et 14 équivalents d'acide tungstique. Pour quelques-unes de ces séries, l'acide n'a pas été isolé, et la préparation d'un petit nombre de sels a paru suffisante à l'auteur pour en admettre l'existence.

La méthode employée pour la préparation des sels ne diffère pas sensiblement de celle de Scheibler; elle n'est que modifiée suivant la série des composés qu'on veut obtenir.

Pour avoir une vue d'ensemble des résultats obtenus par Gibbs, j'indiquerai brièvement pour chaque série de composés les travaux du chimiste américain :

1° En ajoutant un excès d'acide chlorhydrique à un mélange de tungstate de soude et de phosphate de soude, on obtient un sel acide qui a pour formule

$$2\,NaO, PO^5, 24\,TuO^3, 4\,HO + 23\,HO$$

et qui sert de point de départ pour cette série. Par double décomposition, l'auteur obtient les sels correspondants de potasse, d'ammoniaque et de baryte. L'acide de cette série,

(1) *American Journal*, t. II, p. 217, 281.

qui paraît être identique à celui de Scheibler, se prépare en appliquant au sel de soude la méthode employée par Marignac pour isoler les acides silicotungstiques. L'acide ainsi obtenu a pour formule

$$PO^5, 24 TuO^3, 6 HO + 47 HO.$$

2° En neutralisant par l'acide acétique un mélange de tungstate et de phosphate de soude et ajoutant du chlorure de baryum, on obtient des aiguilles qui ont pour formule

$$4 BaO, PO^5, 22 TuO^3, 2 HO + 39 HO.$$

Ce sel, traité par l'acide sulfurique, ne donne pas l'acide correspondant. Les sels de potasse et de soude de cette série n'ont été obtenus qu'accidentellement.

3° En remplaçant dans la préparation précédente l'acide acétique par l'acide chlorhydrique, W. Gibbs obtient un sel qui a pour formule

$$6 BaO, PO^5, 20 TuO^3 + 48 HO$$

et qu'il nomme le *sel normal de baryte*. En appliquant la méthode de Marignac au sel de soude correspondant, on obtient un acide qui subit une décomposition partielle en reproduisant l'acide décrit précédemment.

4° Dans les trois autres séries, où les rapports de l'acide tungstique à l'acide phosphorique sont 18, 16 et 14, Gibbs n'a préparé que des sels sans obtenir les acides correspondants, et la dernière série n'est représentée que par un sel de soude. L'auteur reconnaît avec raison qu'il est difficile de distinguer dans ces composés si l'on a affaire à de véritables combinaisons ou à des mélanges.

En terminant cette étude, Gibbs fait remarquer que la capacité de saturation des acides phosphotungstiques est très grande. Les sels neutres semblent contenir, pour 1 équivalent d'acide, 6 équivalents de base.

En même temps que Gibbs, Sprenger (1) étudiait les combinaisons phosphotungstiques en suivant une marche différente et plus logique.

Du tungstate de baryte, obtenu en traitant du paratungstate d'ammoniaque par le chlorure de baryum, est mis en suspension dans une dissolution d'acide phosphorique. Le mélange est traité par une quantité convenable d'acide sulfurique, et le liquide ainsi obtenu donne, après évaporation, des cristaux adamantins qui ont pour formule

$$24\,TuO^3, PO^5 + 61\,HO.$$

Ils ne diffèrent donc de l'acide de Gibbs que par la proportion d'eau. C'est en saturant cet acide par les carbonates que l'auteur prépare les phosphotungstates.

Par cette méthode, différente de celles qui ont été employées jusque-là, Sprenger a préparé des sels de baryte, de cuivre, d'argent et de soude.

Contrairement à l'assertion de Gibbs, l'acide ainsi préparé semble tribasique. Ce fait résulte de l'étude des sels de baryte.

Jusqu'ici, dans les travaux que nous venons de citer, les composés obtenus étaient incolores et ne rappelaient en rien la couleur de l'acide tungstique qui leur donnait naissance.

Des composés jaunes ont été obtenus par Fr. Kehrmann (2) de la façon suivante: en faisant bouillir pendant longtemps un mélange de tungstate de soude et d'acide phosphorique, on obtient par refroidissement une masse cristalline formée par un mélange de trois sels de soude. Un seul de ces sels a été préparé en assez grande quantité et, par double décomposition, a permis d'obtenir le sel d'argent correspondant.

---

(1) *Journ. für prakt. Chem.*, 2e série, t. XXII, p. 418.

(2) *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 1805; 1887.

En traitant ce sel d'argent par l'acide chlorhydrique, Kehrman a obtenu un premier acide qu'il appelle *acide phospholutéotungstique* et qui donne des sels blancs pouvant contenir 5 équivalents de base. En déshydratant partiellement le sel de soude dont la préparation vient d'être décrite, on obtient un sel jaune dérivant d'un autre acide tribasique, qui serait l'anhydride du précédent.

Ces deux acides ont pour formules

$$H^5PTu^{16}O^{58} + Aq,$$
$$H^3PTu^{16}O^{56} + 16HO.$$

Kehrman ne décrit que la série des sels qui correspondent au second acide. Les sels dérivant du premier s'obtiendraient en ajoutant à un sel jaune de la seconde série une dissolution de la base jusqu'à disparition de la couleur, et faisant cristalliser.

C'est dans les travaux de Kehrmann que nous trouvons pour la première fois des composés jaunes. Les autres auteurs avaient considéré cette coloration comme accidentelle. Je montrerai, d'ailleurs, dans la suite de cet exposé, qu'on peut, suivant le mode d'évaporation, obtenir le même composé blanc ou jaune. La coloration obtenue ne serait alors due qu'à une altération superficielle produite par la mise en liberté d'acide tungstique jaune.

Avant de terminer cet exposé rapide des travaux parus sur la question, j'indiquerai encore des procédés employés dans ces dernières années pour préparer rapidement de grandes quantités d'acide phosphotungstique. Ces procédés sont d'une grande importance, car ils permettent d'obtenir facilement un excellent réactif des alcaloïdes. Ces modes de préparation sont fondés sur la solubilité des acides phosphotungstiques dans l'éther.

Cette propriété a été utilisée par Drechsel [1] d'une

---

[1] *Ber. der deut. chem. Gesell.*, t. XX, p. 1452.

part, et par Brandhorst et Kraut (¹) de l'autre. Le premier ajoute de l'éther exempt d'alcool à un mélange de tungstate de soude, de phosphate de soude et d'acide chlorhydrique. Le liquide se sépare en deux couches et la couche inférieure est une dissolution concentrée d'acide phosphotungstique dans l'éther. Par évaporation, il se dépose des cristaux de l'acide obtenu par Scheibler et Gibbs.

Le procédé employé par Brandhorst et Kraut diffère sensiblement du précédent. Ils dissolvent dans l'éther un sel de soude préparé comme l'indique Gibbs. L'éther décompose le sel et se sépare en deux couches : la couche supérieure contient un sel de soude plus riche en alcali que celui qui a été employé, la couche inférieure est une dissolution d'acide phosphotungstique qui donne des cristaux par évaporation.

Ce qui frappe surtout dans l'exposé que nous venons de faire des travaux relatifs aux acides phosphotungstiques, c'est le peu de généralité présentée par leur mode de préparation.

La méthode employée par Sprenger me semble la plus logique, et développée davantage elle eût probablement permis d'obtenir d'autres séries.

Scheibler, Gibbs et Kehrmann emploient des procédés très indirects pour préparer les acides phosphotungstiques. En ajoutant des acides à un mélange de phosphate de soude et de tungstate de soude, il peut se produire un mélange de plusieurs sels, fait qu'il est difficile de constater par l'analyse. Aussi ces auteurs n'ont-ils préparé que deux acides, et encore ne sont-ils pas d'accord sur les formules qu'il faut leur donner.

La méthode que j'ai suivie m'a été inspirée par une remarque faite par Scheibler au début de ses travaux. Ce

(¹) *Ann. de Liebig*, t. CCXLV, p. 373.

savant admet qu'au contact de l'acide phosphorique les tungstates alcalins sont transformés en métatungstates. Scheibler suppose donc, sans le démontrer, que dans les acides phosphotungstiques, c'est l'acide métatungstique qui est combiné à l'acide phosphorique.

La remarque que je viens d'indiquer peut également s'appliquer aux travaux de Sprenger et être une explication de la méthode qu'il a suivie.

En résumé, il résulte de ce que je viens de dire que toutes les méthodes de préparation indiquées plus haut seront simplifiées et unifiées si l'on parvient à obtenir des combinaisons directes de l'acide métatungstique et de l'acide phosphorique; cette remarque suffit pour indiquer la voie suivie dans les recherches que je vais exposer maintenant.

Ce travail se divise en deux Parties :

1° Étude préliminaire de l'acide métatungstique et de quelques composés qui s'y rattachent;

2° Préparation et étude des acides phosphotungstiques et des phosphotungstates.

PREMIÈRE PARTIE.

Le composé du tungstène qu'on se procure le plus aisément dans le commerce est le tungstate neutre de soude. Ce sel, qui est très impur, provient de l'attaque du wolfram par le carbonate de soude. Il contient du carbonate de soude, de la silice et quelquefois de l'acide phosphorique.

Pour obtenir du tungstate de soude pur, j'ai transformé le sel commercial en paratungstate de soude, par addition d'une quantité convenable d'acide chlorhydrique. Ce sel cristallise très facilement par refroidissement et dans ces conditions ne contient plus de silice.

Il est moins facile d'éliminer l'acide phosphorique.

La présence de cet acide provient de ce que le sel du commerce est souvent un résidu de la préparation du phosphotungstate de soude. Quand on ajoute de l'acide chlorhydrique à ce sel, on obtient une masse cristalline contenant toujours de l'acide phosphorique. Si l'on veut se débarrasser complètement de cet acide, il faut, en ajoutant de l'ammoniaque à la dissolution, préparer du paratungstate d'ammoniaque peu soluble à froid. Ce sel, traité par un acide fort, abandonne de l'acide tungstique qu'il est facile de transformer en tungstate neutre de soude.

Le paratungstate de soude, obtenu pur par plusieurs cristallisations, m'a servi de point de départ dans mes recherches.

Pour préparer une dissolution d'acide métatungstique, le procédé le plus simple consiste à décomposer le métatungstate de baryte par la quantité équivalente d'acide sulfurique. Ce sel de baryte est d'ailleurs, parmi les métatungstates, celui qui s'obtient le plus facilement en beaux cristaux.

Deux méthodes ont été décrites pour la préparation du métatungstate de baryte. La première est due à Scheibler (¹), la seconde à Zettnow (²). Je vais exposer ces deux modes de préparation et indiquer les raisons qui m'ont fait choisir le premier.

1° Scheibler transforme le paratungstate de soude en métatungstate de soude; pour cela, il emploie un procédé général de préparation des métatungstates qui consiste à ajouter, à une dissolution chaude d'un paratungstate, de l'acide tungstique, jusqu'à ce que le liquide ne précipite plus par les acides. A la dissolution de métatungstate de soude ainsi

(¹) *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXX, p. 204.
(²) *Pogg. Ann.*, t. CXXX, p. 634.

obtenue, on ajoute, à chaud, du chlorure de baryum en quantité convenable. Par refroidissement, il se dépose de gros cristaux brillants de métatungstate de baryte.

2° La méthode de Zettnow semble moins compliquée que celle que je viens d'indiquer, parce qu'elle supprime la préparation intermédiaire du métatungstate de soude. On ajoute du chlorure de baryum à une dissolution chaude de paratungstate de soude additionnée d'acide phosphorique et d'acide chlorhydrique. Par refroidissement, la liqueur laisse déposer des octaèdres incolores ne contenant, d'après l'auteur, que du métatungstate de baryte.

En suivant exactement le travail de Zettnow, j'ai préparé ce sel de baryte, mais je n'ai pu obtenir de produit exempt d'acide phosphorique. Même après plusieurs cristallisations, le sel contient la même proportion de cet acide, de sorte que le corps obtenu par Zettnow, au lieu d'être du métatungstate de baryte, serait un phosphotungstate dont la composition correspond à la formule

$$2\,BaO, PO^5, 20\,TuO^3 + 36\,HO.$$

Voici les analyses qui donnent la composition de ce sel :

I. $1^{gr},5382$ de matière a donné $0^{gr},1216$ de sulfate de baryte, $0^{gr},0593$ de pyrophosphate de magnésie et $1^{gr},2457$ d'acide tungstique.

Par calcination, la perte de poids est $0^{gr},1845$.

II. $2^{gr},0357$ de matière ont donné $0^{gr},164$ de sulfate de baryte, $0^{gr},0794$ de phosphate de magnésie, $1^{gr},6674$ d'acide tungstique et $0^{gr},2036$ d'eau.

III. $1^{gr},983$ de matière analysée par liqueur titrée a donné $1^{gr},6062$ d'acide tungstique et $0^{gr},0476$ d'acide phosphorique.

	Calculé.		Observé I.	II.	III.
$2BaO$	153	5,33	5,2	5,3	»
PO^5	71	2,47	2,5	2,6	2,4
$20TuO^3$	2320	80,89	81	81,9	81
$36HO$	324	11,29	12	10	»
	2868	99,98	100,7	99,8	»

Si l'on compare la formule précédente avec celle du métatungstate de baryte $BaO, 4TuO^3 + 9HO$, on voit que la proportion de baryte du sel de Zettnow est bien inférieure à celle qui est contenue dans le métatungstate.

Il était facile d'ailleurs de prévoir la présence de l'acide phosphorique dans cette combinaison, puisque, en résumé, la méthode consiste à faire agir le chlorure de baryum sur le sel de soude de Scheibler.

J'ai donc rejeté complètement cette dernière méthode, qui ne peut me conduire à la préparation du métatungstate de baryte, et j'ai employé uniquement le sel obtenu par le procédé de Scheibler.

Ce sel de baryte se présente sous forme de gros octaèdres laiteux qui s'effleurissent assez rapidement à l'air.

Les gros cristaux obtenus par refroidissement lent de la dissolution emprisonnent de l'eau mère et contiennent, par conséquent, du chlorure de sodium. J'ai toujours eu soin de troubler la cristallisation pour éviter cet inconvénient.

Le métatungstate de baryte subit une décomposition quand on le dissout dans l'eau froide. Il se forme un précipité peu abondant, amorphe, d'un sel acide, et le liquide renferme de l'acide métatungstique libre. Ce précipité disparaît à l'ébullition et il ne se forme pas quand on ajoute à la dissolution quelques gouttes d'acide nitrique.

Dans ce dernier cas, le liquide acide laisse d'abord déposer des cristaux brillants de métatungstate de baryte,

mais, à la fin, il abandonne des aiguilles nacrées, formées par une combinaison de métatungstate de baryte et de nitrate de baryte.

Nitrométatungstate de baryte. — Ce composé, obtenu d'abord accidentellement, peut se préparer en mélangeant deux dissolutions chaudes de métatungstate et de nitrate de baryte. Par refroidissement, le sel se dépose en fines aiguilles qui peuvent atteindre 1^{cm} de long. Ces cristaux s'effleurissent à l'air et ont une composition qui correspond à la formule

$$BaO, 4TuO^3 + 2(BaO, AzO^5) + 6HO.$$

Ce corps est soluble dans l'eau à chaud. Par l'action de ce liquide, il subit une décomposition partielle.

Par refroidissement, on obtient en effet des aiguilles mélangées à des cristaux de métatungstate.

Ce nitrométatungstate est analogue au sel ammoniacal obtenu par Marignac et résultant de la combinaison du métatungstate et du nitrate d'ammoniaque.

Préparation de l'acide métatungstique. — Le métatungstate de baryte étant préparé par le procédé que j'ai indiqué plus haut, il est facile d'en extraire l'acide métatungstique. Pour cela, je dissous dans l'eau un poids connu de métatungstate de baryte et je fais bouillir cette dissolution jusqu'à disparition du précipité qui s'est formé d'abord.

Dans la liqueur chaude, j'ajoute la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour décomposer le sel, et je la filtre après refroidissement.

La dissolution d'acide métatungstique ainsi obtenue peut contenir un excès d'acide sulfurique, le sel de baryte ayant été pesé sans qu'on ait tenu compte de l'eau qu'il perd par efflorescence. Pour avoir un liquide ne contenant plus d'acide sulfurique, j'ajoute de l'eau de baryte à la dissolution acide en remuant constamment le liquide

et je cesse cette addition dès que je vois apparaître un précipité cailleboté. Ce précipité indique que la baryte a saturé complètement l'excès d'acide sulfurique et commencé à agir sur l'acide métatungstique. Le liquide filtré ne contient plus que de l'acide métatungstique avec un peu de métatungstate de baryte. J'ajoute alors goutte à goutte une dissolution étendue d'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de sulfate de baryte. On arrive ainsi par tâtonnement, en ajoutant successivement à la liqueur de la baryte et de l'acide sulfurique, à avoir une dissolution pure d'acide métatungstique.

Quand le métatungstate de baryte a été décomposé à chaud par l'acide sulfurique, il est important de ne filtrer qu'après refroidissement, sans quoi la liqueur se troublerait en revenant à la température ambiante.

J'ai constaté, en effet, que le liquide acide contenait, à chaud, du sulfate de baryte. Je n'ai pu déterminer si j'avais affaire à une simple dissolution du sulfate de baryte dans l'acide métatungstique, ou si cet acide décomposait une portion du sel. Les quantités de sulfate de baryte qui restent dans le liquide chaud sont en effet très petites.

J'ai vérifié ce dernier fait en décomposant par l'acide sulfurique des dissolutions de métatungstate de baryte contenant $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{10}$ d'équivalent du sel au litre. Le métatungstate de baryte, ayant été chauffé à 100°, a une composition qui correspond à la formule $BaO, 4TuO^3 + 3HO$; on peut donc connaître le poids de sulfate de baryte qu'il donne par sa décomposition. En pesant le sulfate de baryte provenant de la liqueur acide chaude, on déduit par différence le poids de sulfate de baryte resté dans le liquide.

Un litre d'une dissolution de métatungstate de baryte contenant $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{10}$ d'équivalent de ce sel, retient $0^{gr},22$, $0^{gr},20$, $0^{gr},166$ de sulfate de baryte.

Ces derniers nombres sont trop petits pour permettre d'étudier l'action de l'acide métatungstique sur le sulfate

de baryte, ils vérifient seulement l'utilité des précautions que j'ai indiquées dans la préparation ci-dessus.

Comme dans la suite de ces recherches, j'ai été amené à étudier l'action de l'acide métatungstique sur les phosphates, je crois devoir indiquer ici les résultats que j'ai obtenus en faisant agir dans le calorimètre les bases alcalines et alcalino-terreuses sur l'acide métatungstique.

Cette étude calorimétrique m'a été d'une grande utilité dans l'analyse des acides phosphotungstiques et des phosphotungstates, et elle m'a permis d'obtenir un titrage rapide des acides phosphotungstiques et métatungstique.

ÉTUDE CALORIMÉTRIQUE DE L'ACIDE MÉTATUNGSTIQUE (1).

J'ai dû, avant de commencer cette étude, titrer exactement une dissolution d'acide métatungstique préparée en observant les précautions indiquées plus haut. J'ai employé pour faire ce titrage les deux méthodes suivantes :

1° L'acide métatungstique est précipité, dans un volume connu de sa dissolution, par le nitrate mercureux. A l'ébullition le métatungstate mercureux se rassemble facilement sous forme d'une poudre jaune citron, insoluble dans l'acide nitrique étendu. Il suffit de dessécher et de calciner ce précipité pour obtenir le poids d'acide contenu dans le liquide.

2° Un procédé plus simple consiste à évaporer à sec dans une capsule tarée un volume déterminé de la liqueur à titrer, avec quelques gouttes d'acide nitrique. L'acide métatungstique se transforme dans ces conditions en acide tungstique ordinaire qu'on calcine.

J'indiquerai plus loin une troisième méthode de titrage qui m'a donné les mêmes résultats et qui a l'avantage d'être rapide.

Je me suis servi dans l'étude calorimétrique qui va suivre

---

(1) *Comptes rendus*, t. CIII, p. 1167.

d'un calorimètre Berthelot pouvant contenir 1^{lit} de liquide.

J'ai d'abord étudié la chaleur de formation des métatungstates résultant de la combinaison de 1 équivalent d'acide métatungstique $HO, 4TuO^3$, et d'un équivalent de base.

Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau suivant :

1° *Potasse* (KO, HO, $1^{éq} = 4^{lit}$; $HO, 4TuO^3$, $1^{éq} = 12^{lit}$ à 14°). Résultats : $14^{cal},06$; $14^{cal},05$; $14^{cal},05$.

Moyenne .... $14^{cal},05$

2° *Soude* (NaO, HO, $1^{éq} = 4^{lit}$; $HO, 4TuO^3$, $1^{éq} = 12^{lit}$ à 14°). Résultats : $14^{cal},23$; $14^{cal},25$; $14^{cal},24$.

Moyenne .... $14^{cal},24$

3° *Ammoniaque* (AzH^4O, $1^{éq} = 5^{lit}$; $HO, 4TuO^3$, $1^{éq} = 10^{lit}$ à 15°). Résultats : $12^{cal},72$; $11^{cal},68$.

Moyenne .... $12^{cal},7$

4° *Strontiane* (SrO, HO, $1^{éq} = 12^{lit}$; $HO, 4TuO^3$, $1^{éq} = 12^{lit}$ à 14°). Résultats : $14^{cal},76$; $14^{cal},76$.

Moyenne .... $14^{cal},76$

5° *Baryte* (BaO, HO, $1^{éq} = 12^{lit}$; $HO, 4TuO^3$, $1^{éq} = 12^{lit}$ à 13°). Résultats : $15^{cal},4$; $15^{cal},3$; $15^{cal},4$.

Moyenne .... $15^{cal},4$

Je n'ai pas mesuré la chaleur de formation du métatungstate de chaux, la solubilité de cette base dans l'eau étant trop faible.

A l'inspection des nombres qui précèdent, on voit que l'acide métatungstique dégage beaucoup de chaleur en se combinant aux alcalis. Pour se faire une idée de cette affinité de l'acide métatungstique, il nous suffira de jeter les yeux sur le tableau suivant, où sont comparées les quantités de chaleur dégagée par les acides sulfurique, métatungstique et azotique dans leurs combinaisons avec les bases.

	Potasse.	Soude.	Ammoniaque.	Strontiane.	Baryte.
Sulfates........	15,7	15,85	14,5	15,4 (préc.)	18,4 (préc.)
Métatungstates..	14,05	14,24	12,7	14,76	15,4
Azotates........	13,8	13, 7	12,5	13,9	13,9

D'après ces nombres, l'acide métatungstique doit être considéré comme un acide fort, comparable aux acides sulfurique et nitrique par ses affinités pour les bases.

On sait que, par l'action d'un excès d'alcali, les métatungstates alcalins sont transformés en tungstates neutres. Il me reste donc, pour achever cette étude calorimétrique de l'acide métatungstique, à étudier cette transformation dans le calorimètre. J'ai examiné successivement l'action d'un excès de soude et de baryte sur l'acide métatungstique.

1° *Soude.* — En mélangeant dans le calorimètre 1 équivalent d'acide et 4 équivalents de soude, le thermomètre plongé dans le liquide atteint un maximum en deux minutes ; il baisse ensuite lentement pour atteindre son état d'équilibre au bout d'une demi-heure.

La quantité totale de chaleur dégagée dans cette réaction est $17^{cal},6$; elle se compose :

1° De la chaleur de formation du métatungstate de soude ;

2° De la chaleur dégagée dans la transformation de ce métatungstate en tungstate neutre.

Le terme final de la réaction est bien du tungstate neutre de soude, car l'addition d'une nouvelle quantité de base ne donne lieu à aucun phénomène thermique. Si l'on ajoute en effet, à l'acide métatungstique plus de 4 équivalents de soude, on trouve encore le nombre $17^{cal},6$. Cette réaction peut donc être représentée par la formule suivante :

$$NaO, 4TuO^3 \text{ diss.} + 3NaO \text{ diss.} = 4(NaO, TuO^3) \text{ diss.} + 3^{cal},56.$$

2° *Baryte.* — L'action de la baryte en excès sur l'a-

cide métatungstique donne comme produit final un corps solide. Si, dans le calorimètre, on mélange 1 équivalent d'acide et 4 équivalents de baryte, le thermomètre monte d'abord rapidement pour atteindre un maximum. La liqueur se trouble par suite de la formation d'un précipité blanc, gélatineux, qui se transforme lentement en précipité cristallisé. La température s'abaisse pendant cette transformation qui est complète au bout d'une demi-heure. La quantité totale de chaleur dégagée dans cette réaction est $19^{cal},6$; elle se compose :

1° De la chaleur de formation du métatungstate de baryte;

2° De la chaleur dégagée dans la transformation de ce sel en tungstate gélatineux;

3° De la chaleur dégagée dans la transformation du précipité gélatineux en sel cristallin.

Le terme final de cette réaction est du tungstate neutre de baryte, comme le montrent les analyses que j'indique plus loin. On peut donc écrire la formule

$$\text{BaO}, 4\,\text{TuO}^3 \text{ diss.} + 3\,\text{BaO}, \text{diss.} = 4(\text{BaO}, \text{TuO}^3) \text{préc.} + 4^{cal},2.$$

Les mêmes phénomènes se produisent si, au lieu d'ajouter la baryte en une seule fois, on verse ce liquide équivalent par équivalent. Le précipité gélatineux se forme dès qu'on ajoute plus de 1 équivalent de baryte. Le métatungstate de baryte étant détruit par l'action d'une quantité de base égale à celle qu'il contient, il en résulte que l'acide métatungstique est monobasique. Ce fait avait déjà été indiqué par Scheibler, qui donnait à la formule de cet acide 2 équivalents d'eau, 1 seulement étant susceptible d'être remplacé par une base.

J'ai analysé le produit qui se forme d'abord, quand on ajoute un excès de baryte à l'acide métatungstique. Pour cela, je l'ai filtré à la trompe aussitôt après sa formation.

Séché dans le vide, ce précipité a une composition qui correspond à la formule

$$BaO, TuO^3 + 4HO.$$

I. $1^{gr},2036$ du sel a donné $0^{gr},6125$ de sulfate de baryte, $0^{gr},6099$ d'acide tungstique et par calcination une perte de poids de $0^{gr},1902$.

II. $0^{gr},9832$ de matière a donné $0^{gr},5006$ de sulfate de baryte, $0^{gr},4977$ d'acide tungstique et a perdu par calcination $0^{gr},1558$.

	Calculé.		Observé. I.	Observé. II.
BaO	76,5	33,48	33,5	33,51
TuO³	116	50,76	50,68	50,62
4HO	36	15,76	15,81	15,85
	228,5	100,00	99,99	99,98

Le tungstate cristallisé qui résulte de la transformation du précédent a pour formule

$$BaO, TuO^3 + 2HO.$$

Ce qui résulte des analyses suivantes :

I. $2^{gr},0325$ de matière a donné $1^{gr},1492$ de sulfate de baryte, $1^{gr},1178$ d'acide tungstique et par perte $0^{gr},1829$ d'eau.

II. $1^{gr},8527$ de sel a donné $1^{gr},037$ de sulfate de baryte, $1^{gr},0419$ d'acide tungstique et $0^{gr},1438$ d'eau.

	Calculé.		Observé. I.	Observé. II.
BaO.......	76,5	36,34	37,2	36,83
TuO³	116	55,11	55	56,24
2HO	18	8,55	9	7,82
	210,5	100,00	100,2	100,89

Pour analyser ces deux tungstates de baryte, j'ai employé la méthode de M. Rivot. Je rappellerai qu'elle consiste à attaquer le sel par l'acide nitrique, en évaporant à sec sans dépasser 100°. La matière est reprise par l'eau et filtrée. Dans ces conditions, l'acide tungstique peut être

abondamment lavé. Dans la liqueur filtrée, on recherche la baryte qui s'y trouve à l'état de nitrate. Pour doser l'eau contenue dans ces sels, je les ai calcinés jusqu'au rouge naissant.

L'action d'un excès de baryte sur l'acide métatungstique donne donc naissance à deux tungstates neutres de baryte qui ne diffèrent que par la quantité d'eau qu'ils contiennent.

Le sel qui se forme le premier est amorphe et, en perdant de l'eau, il se transforme en un second hydrate nettement cristallisé. Ce dernier sel agit sur la lumière polarisée; par ses propriétés, il est comparable au phosphate bibarytique. Il se produit plus rapidement quand on introduit dans le tungstate gélatineux une trace du composé cristallisé. Si l'on frotte avec un agitateur les parois du vase où il se produit, le tungstate de baryte s'attache aux endroits frottés. Une chaleur modérée active sa formation qui s'accélère dès que le liquide présente des traces de cristallisation.

Avec la strontiane et la chaux, les mêmes phénomènes se produisent et donnent naissance à des tungstates neutres cristallisés. Le tungstate de strontiane se produit facilement; le tungstate de chaux, au contraire, est très lent à se former et il peut rester gélatineux pendant plusieurs heures.

M. Lefort [1] a obtenu, par l'action des acétates sur le tungstate neutre de soude, des tungstates neutres alcalino-terreux. Ces sels diffèrent de ceux que j'ai obtenus en ce qu'ils sont amorphes et anhydres. Dans les analyses données plus haut, il est impossible de regarder l'eau comme interposée entre les cristaux, les tungstates cristallisés que j'ai obtenus se lavant avec la plus grande facilité.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. XV, p. 321.

Cette formation de tungstate neutre de baryte gélatineux et sa transformation en tungstate cristallisé peuvent être facilement observées en prenant la phtaléine du phénol comme liquide indicateur.

Si, dans une dissolution d'acide métatungstique additionnée de quelques gouttes de phtaléine, on verse une dissolution titrée de baryte, la liqueur reste limpide tant qu'il se forme du métatungstate de baryte. A partir de ce moment, chaque goutte produit un précipité blanc, et donne une coloration rouge qui disparaît quand on agite. Cette coloration persiste lorsque la transformation du métatungstate de baryte en tungstate neutre est complète, c'est-à-dire quand, pour 1 équivalent d'acide, on a ajouté 4 équivalents de base.

Les mêmes phénomènes se produisent si l'on emploie une dissolution de métatungstate de baryte; la coloration rouge de la phtaléine persiste dans ce cas, quand on a ajouté trois fois autant de baryte qu'il y en avait dans le sel employé.

Cette observation m'a permis de titrer très rapidement une liqueur contenant de l'acide métatungstique. Pour cela, dans le liquide additionné de quelques gouttes de phtaléine, je verse de la baryte titrée en agitant constamment le vase où se fait l'opération et en chauffant vers 60°, si cela est nécessaire. Il arrive un moment où la coloration de la phtaléine ne disparaît que lentement; on laisse alors le liquide en repos pendant une heure, pour que la cristallisation du tungstate neutre se produise. A ce moment, on peut ajouter goutte à goutte de la baryte, jusqu'à ce que la coloration de la phtaléine persiste. Du volume de baryte versée on déduit facilement, en s'appuyant sur ce qui précède, le poids de l'acide contenu dans la liqueur employée.

Pour titrer une solution d'acide métatungstique par cette méthode, il est indispensable d'éviter la présence de

l'acide sulfurique. C'est ce qui explique les précautions que j'ai indiquées dans la préparation de l'acide métatungstique. On peut abréger la durée de l'opération en employant simultanément des dissolutions titrées de baryte et d'acide chlorhydrique.

Pour cela, on ajoute un excès de baryte à l'acide métatungstique additionné de phtaléine; le précipité gélatineux se transforme rapidement dans ces conditions en tungstate cristallisé. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique goutte à goutte jusqu'à ce que la coloration rouge de la phtaléine disparaisse, ce qui est très facile à observer. En retranchant du volume total de baryte versée celui qui est nécessaire pour saturer l'acide chlorhydrique, on est ramené à la méthode précédente.

J'ai contrôlé ce dernier procédé de titrage en filtrant le liquide obtenu et dosant séparément la baryte contenue dans le liquide et dans le précipité qui reste sur le filtre. La somme des deux poids obtenus a été trouvée égale au poids de la baryte versée au début de l'opération. Cette méthode d'analyse par les liqueurs titrées m'a toujours donné les mêmes résultats que les deux procédés de dosage indiqués plus haut.

Dans l'Historique, j'ai fait remarquer que Kehrmann avait obtenu des composés jaunes. Comme M. Lefort [1] décrit un acide métatungstique jaune, la coloration des composés phosphotungstiques pouvait être due à la présence de ce nouvel acide. Je terminerai donc cette première partie de mon travail en exposant les recherches que j'ai faites sur ce sujet.

Acide métalutéotungstique. — Pour obtenir cet acide, M. Lefort fait agir l'acide phosphorique sur le bitungstate de soude. Ce sel, qui a pour formule $NaO, 2TuO^3 + 6HO$,

---

(1) *Comptes rendus*, t. XCII, p. 1461.

a déjà été étudié par von Knorre [1] qui déclare ne pouvoir l'obtenir. Il m'a donc fallu d'abord vérifier les conclusions de cet auteur avant d'aborder l'étude de l'acide métalutéotungstique.

Si, dans une dissolution de tungstate neutre de soude additionnée de quelques gouttes de tournesol, on verse une liqueur titrée d'acide acétique, la couleur doit, d'après M. Lefort, virer au rouge quand on a ajouté $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide. En réalité, on s'aperçoit facilement, en prenant des liqueurs étendues, qu'il faut ajouter plus de $\frac{1}{2}$ équivalent d'acide. Le liquide obtenu après cette addition laisse déposer un sel qui ressemble au paratungstate de soude prismatique décrit par Marignac et qui présente le même groupement bacillaire caractéristique. J'ai fait plusieurs analyses du sel ainsi préparé, et j'ai trouvé un nombre supérieur à 2 pour le rapport de l'acide à la base.

Pour le paratungstate de soude, ce rapport est 2,33 et les nombres que j'ai obtenus varient entre 2,28 et 2,40.

En calcinant ce sel, j'ai trouvé une perte de poids qui correspond à plus de 6 équivalents d'eau. Le sel de Marignac ayant pour formule $3NaO, 7TuO^3 + 21HO$, la proportion d'eau qu'il contient est supérieure à celle du bitungstate.

En résumé, l'action de l'acide acétique sur le tungstate neutre de soude me semble être la même que celle de l'acide chlorhydrique et avoir pour résultat la production du paratungstate de soude. J'ai voulu cependant vérifier si, par son action sur ce sel, l'acide phosphorique donnait un acide métatungstique jaune contenant 7 équivalents d'eau et, par conséquent, bien différent de l'acide ordinaire.

Pour cela, j'ai fait bouillir 1 partie d'acide phosphorique et 2 parties du sel décrit plus haut, en ayant soin d'ajouter de l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore. Le

---

[1] *Journ. für. prak. Chem.*, 2e série, t. XXVII, p. 49.

liquide jaunit et, au lieu de donner des cristaux lamelleux d'acide métalutéotungstique, il laisse déposer de beaux cristaux incolores et brillants. Ce sel est un phosphotungstate que j'ai préparé par une autre méthode. Il a une composition qui correspond à la formule

$$2NaO, PO^5, 20TuO^3 + 30HO.$$

En faisant évaporer la liqueur sirupeuse qui baignait ces cristaux, j'ai obtenu une masse légèrement jaunâtre, qui semble bien répondre à la description que donne M. Lefort de l'acide métalutéotungstique. Mais il contient de l'acide phosphorique même après des cristallisations répétées. Les rapports que j'ai trouvés de l'acide phosphorique à l'acide tungstique varient de $\frac{1}{12}$ à $\frac{1}{20}$.

Je n'ai donc pas pu reproduire l'acide métalutéotungstique et, par conséquent, résoudre la question que je m'étais posée relativement aux acides jaunes. La confusion possible du bitungstate et du paratungstate de soude pouvait me faire prévoir cet insuccès.

SECONDE PARTIE.

Après avoir exposé ces recherches préliminaires sur l'acide métatungstique, j'aborderai maintenant l'étude des acides phosphotungstiques et des phosphotungstates. Pour ne pas interrompre cette étude, je dois indiquer d'abord les procédés d'analyse que j'ai employés dans ce travail.

MÉTHODES D'ANALYSE.

L'analyse des acides phosphotungstiques et des phosphotungstates est une des grandes difficultés du travail que j'ai entrepris. Si l'on remarque que, dans les composés qui contiennent le plus d'acide phosphorique, le rapport

du poids de cet acide à celui de l'acide tungstique est égal à $\frac{1}{20}$, on imagine combien la moindre erreur sur le dosage de l'acide phosphorique peut fausser les résultats.

La séparation de l'acide phosphorique et de l'acide tungstique étant une opération délicate, il est important de connaître une bonne méthode d'analyse et surtout d'avoir des vérifications nombreuses.

Je commencerai, dans un premier Chapitre, par décrire et discuter les méthodes d'analyse employées par les auteurs qui se sont occupés des combinaisons phosphotungstiques.

Dans le second Chapitre, j'indiquerai en détail la marche que j'ai suivie dans mes analyses, et la méthode de vérification par les liqueurs titrées que j'ai imaginée pour contrôler mes résultats. Je montrerai ensuite les modifications qu'il faut faire subir à cette marche pour l'analyse des phosphotungstates.

I. Deux méthodes ont été employées jusqu'ici pour effectuer la séparation de l'acide phosphorique et de l'acide tungstique. Ce sont :

α. Méthode de Kehrmann et Gibbs par la liqueur magnésienne;

β. Méthode de Sprenger, dans laquelle l'acide tungstique est précipité par l'acide tannique.

α. Gibbs précipite les deux acides à l'état de sel mercureux en employant une dissolution de nitrate mercureux. En calcinant le précipité bien lavé, il détermine la somme des poids des deux acides. L'acide phosphorique est dosé par le réactif magnésien, et, par différence, on obtient le poids d'acide tungstique. L'auteur ne donne d'ailleurs pas de détails sur la marche suivie, et il ne précise pas assez les difficultés de la précipitation de l'acide phosphorique dans un liquide contenant de l'acide tungstique.

La détermination de la somme des poids de l'acide phosphorique et de l'acide tungstique, par calcination du sel mercureux, ne semble pas suffisante. J'ai en effet vérifié

que la calcination du phosphate mercureux élimine toujours de l'acide phosphorique. L'erreur commise ainsi a une certaine importance, puisque l'acide tungstique est dosé par différence. A cette erreur peut s'ajouter celle qu'il est possible de commettre dans le dosage de l'acide phosphorique par le réactif magnésien; il faut en effet prendre certaines précautions pour empêcher le phosphate ammoniaco-magnésien d'entraîner de l'acide tungstique.

Kehrmann a modifié cette méthode de la façon suivante: avant de se servir du réactif magnésien, cet auteur détruit l'acide en le chauffant avec un excès de soude. L'acide phosphorique étant précipité par la liqueur magnésienne, l'acide tungstique est dosé dans le liquide filtré par les procédés ordinaires.

β. Sprenger conseille l'emploi de la méthode de Finkener pour doser l'acide phosphorique. La précipitation de l'acide phosphorique par le molybdate d'ammoniaque ne se faisant qu'en liqueur acide, il est nécessaire de séparer préalablement les deux acides phosphorique et tungstique. Si, dans une dissolution d'acide phosphotungstique, on verse en effet du réactif molybdique, il se produit un précipité jaunâtre qui contient toujours de l'acide tungstique, ce dont on peut s'assurer par la calcination.

Pour effectuer la séparation de l'acide tungstique, Sprenger ajoute à la dissolution d'acide phosphotungstique de l'acide tannique dissous dans l'eau chaude. Le liquide est additionné à chaud d'acide chlorhydrique, puis neutralisé par l'ammoniaque. On voit se former dans ces conditions un précipité brun, qui contient tout l'acide tungstique et qui n'a pas été analysé par l'auteur. Ce précipité est filtré, lavé avec du chlorhydrate d'ammoniaque et calciné. Le résidu de la calcination est de l'acide tungstique, et l'on peut, dans la liqueur filtrée, rechercher l'acide phosphorique par le réactif molybdique.

Ce procédé de séparation peut donner de bons résultats,

mais il faut l'employer avec précaution, car les nombres qu'il donne peuvent être entachés d'erreur pour les deux raisons suivantes :

1° Si l'on met un excès d'acide tannique, on ne sépare pas complètement l'acide tungstique; la liqueur filtrée bleuit en effet par le zinc et l'acide chlorhydrique;

2° Le précipité obtenu dans ces conditions étant amorphe et gélatineux, peut, malgré les lavages, contenir de l'acide phosphorique, et l'on sait de quelle importance est la moindre erreur sur l'évaluation de cet acide.

II. Pour obtenir les nombres que je donne dans le cours de ce travail, j'ai précipité l'acide phosphorique par le réactif magnésien. Je vais indiquer avec détail la marche suivie dans mes analyses.

L'acide est pesé dans un flacon fermé à minces parois et dissous dans une petite quantité d'eau. A cette dissolution, j'ajoute une liqueur étendue de soude jusqu'à ce que le tournesol marque une réaction franchement alcaline. J'ai évité dans cette opération l'emploi de la potasse et de l'ammoniaque, qui donnent des précipités avec les acides phosphotungstiques.

La liqueur alcaline ainsi obtenue est soumise à l'ébullition pendant une demi-heure; si elle est restée alcaline, elle est alors constituée par un mélange de phosphate de soude et de tungstate neutre de soude. On laisse refroidir le liquide, qui doit occuper un volume de 50^{cc} pour $0^{gr},1$ d'acide phosphorique. Après refroidissement, on acidule légèrement la liqueur avec de l'acide chlorhydrique, et l'on ajoute une quantité de liqueur magnésienne un peu supérieure à celle qui est nécessaire pour précipiter tout l'acide phosphorique.

Le liquide, qui était resté limpide après l'addition d'acide chlorhydrique, se trouble quand on ajoute du réactif magnésien. Il se produit un précipité blanc, pulvérulent, se rassemblant rapidement au fond du vase. Ce précipité

contient de l'acide phosphorique, de l'acide tungstique, de l'ammoniaque et de la magnésie; il est très soluble dans l'ammoniaque et, par conséquent, n'empêche pas de continuer le dosage.

On ajoute goutte à goutte de l'ammoniaque étendue jusqu'à ce que ce précipité disparaisse complètement. Dans la liqueur qui est alors alcaline au tournesol, on voit se former rapidement des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, qui dans ces conditions n'entraîne pas d'acide tungstique.

Si la quantité d'ammoniaque ajoutée est supérieure à celle que je viens d'indiquer, il peut se former du paratungstate d'ammoniaque peu soluble, qui reste sur le filtre avec le phosphate.

Si l'on a bien observé la marche que je viens d'indiquer, cette quantité de paratungstate est toujours très petite, et l'on peut s'en débarrasser en dissolvant le phosphate dans l'acide nitrique concentré, qui ne dissout pas le paratungstate, mais le décompose en donnant de l'acide tungstique.

La liqueur filtrée, neutralisée par l'ammoniaque, doit donner du phosphate ammoniaco-magnésien exempt d'acide tungstique. J'ai vérifié dans mes analyses que le pyrophosphate de magnésie obtenu par la calcination du sel précédent était complètement soluble dans l'acide nitrique, et j'ai rejeté les nombres obtenus par du pyrophosphate ayant une teinte verdâtre.

La petite quantité d'acide tungstique restée sur le filtre est dissoute dans l'ammoniaque et ajoutée au liquide provenant de la filtration du phosphate ammoniaco-magnésien. Pour doser l'acide tungstique contenu dans cette dissolution, je la chauffe jusqu'à siccité et je reprends la masse desséchée par de l'acide chlorhydrique étendu. J'amène de nouveau le liquide à siccité en ayant soin de ne pas dépasser 100°. L'acide tungstique se sépare et se lave alors facilement. Pour éviter, dans la filtration, que l'acide ne

traverse le filtre, il faut avoir soin de faire les lavages avec du nitrate d'ammoniaque étendu. Ce précipité, lavé et calciné, donne le poids d'acide tungstique.

J'ai quelquefois précipité l'acide tungstique par le nitrate mercureux. La liqueur contenant des chlorures, ce réactif doit être employé en grand excès, puisqu'il précipite également le chlore. Le précipité de tungstate mercureux se forme difficilement dans ces conditions; aussi ai-je peu employé ce procédé.

Malgré toutes les précautions que je viens d'indiquer et la concordance des nombres que j'ai trouvés, j'ai tenu à vérifier ces nombres par une autre méthode. L'action des bases alcalino-terreuses sur les acides phosphotungstiques m'a donné un procédé rapide de vérification.

Analyse des acides phosphotungstiques par les liqueurs titrées. — Si dans une dissolution d'un acide phosphotungstique contenant quelques gouttes de phtaléine du phénol on verse de la baryte titrée, il se forme un précipité gélatineux qui devient rapidement cristallin. En ayant soin d'arrêter cette opération dès que la phtaléine a une coloration rouge persistante, on constate que le nombre d'équivalents de baryte versée est égal au nombre d'équivalents d'acide tungstique, plus deux fois le nombre d'équivalents d'acide phosphorique contenus dans la liqueur.

En résumé, par l'action d'un excès de baryte sur une dissolution d'acide phosphotungstique, on détruit cet acide. Il se produit du phosphate bibarytique et du métatungstate de baryte. Nous connaissons l'action d'un excès de baryte sur ce métatungstate: donc il nous est facile de prévoir la fin de la réaction. Quand la phtaléine aura viré au rouge, la liqueur contiendra un mélange de phosphate bibarytique et de tungstate neutre de baryte.

Pour un acide ayant une composition représentée par une formule de la forme $PO^5, 4n\,TuO^3 + Aq$, il faudra, pour faire virer la phtaléine, verser une quantité de baryte

représentée en équivalents par le nombre $4n + 2$. Ce fait constitue une première vérification de mes analyses. La marche à suivre pour faire ce titrage est identique à celle que j'ai indiquée à propos du titrage de l'acide métatungstique par la baryte.

Je puis encore pousser plus loin cette vérification, en déterminant, d'une part la quantité de baryte nécessaire pour la formation du tungstate neutre, et d'autre part celle que contient le phosphate bibarytique.

Pour cela, au liquide coloré en rouge par la phénolphtaléine, j'ajoute de l'acide chlorhydrique étendu. Le phosphate bibarytique se dissout facilement et se sépare du tungstate neutre. En filtrant, on a, d'une part, le tungstate neutre de baryte, qu'il suffit de calciner pour avoir le poids d'acide tungstique et de la baryte qui lui est combinée, et d'autre part une dissolution qui contient la baryte unie à l'acide phosphorique. Il est facile de déterminer les quantités de baryte et d'acide phosphorique contenues dans cette dissolution; je me suis contenté d'y doser la baryte pour la comparer à celle du tungstate neutre. Pour un acide dont la formule est de la forme $PO^5, n(4TuO^3) + Aq$, le rapport de la baryte du phosphate bibarytique à celle qui est contenue dans le tungstate neutre est

$$K = \frac{2}{4n} = \frac{1}{2n}.$$

Je donnerai plus loin les nombres que j'ai trouvés pour $\frac{1}{K}$ dans les analyses des acides phosphotungstiques.

J'ai essayé d'obtenir une vérification analogue en me servant d'une dissolution de méthylorange comme liquide indicateur. Le virage s'effectue quand la liqueur contient du phosphate monobarytique et du métatungstate de baryte. Ce virage étant moins net que celui de la phénolphtaléine, je n'ai employé que la première vérification.

Détermination de l'eau. — Pour doser l'eau contenue dans les acides phosphotungstiques, il ne suffit pas de porter ces corps à haute température, car on peut craindre une volatilisation partielle de l'acide phosphorique.

J'ai dosé l'eau par deux opérations : dans la première, je détermine la quantité d'eau chassée à 100°; dans la seconde, je dose la totalité de l'eau contenue dans l'acide.

1° Un poids déterminé de l'acide est abandonné d'abord dans le vide sec où il s'effleurit. On a déjà enlevé par cette opération la majeure partie de l'eau.

Cet acide effleuri est placé dans une nacelle de platine que j'introduis dans un tube de verre fermé à un bout et relié par l'autre à une trompe de Sprengel.

On maintient la matière dans le vide à 100° jusqu'à ce que son poids ne varie plus. L'eau qui reste, bien que n'étant pas seulement de l'eau basique, demande une température plus élevée pour se séparer de l'acide.

2° Pour éviter la volatilisation de l'acide phosphorique dans la calcination des acides phosphotungstiques, j'ai porté à haute température un mélange de ces acides et de chaux en excès.

On laisse d'abord effleurir l'acide pendant une journée dans le vide sec. Le corps est trituré ensuite dans un mortier avec de la chaux qu'on vient de préparer en calcinant un poids déterminé de carbonate de chaux pur. Le mélange ainsi préparé peut être sans crainte porté au rouge, l'acide phosphorique se combinant à la chaux. Pour effectuer cette calcination, il suffit de chauffer la matière au rouge dans la flamme d'un bec de Bunsen, en ayant soin de laisser arriver l'air pour éviter la réduction de l'acide tungstique. En ajoutant au poids d'eau perdue dans le vide le poids de celle qui est chassée par calcination, on a le poids total de l'eau contenue dans l'acide.

Je ferai remarquer que, même en opérant de la sorte, il règne une incertitude sur le dosage de l'eau, les acides

phosphotungstiques s'effleurissant presque tous rapidement à l'air.

Méthode d'analyse des phosphotungstates. — Les phosphotungstates sont solubles en général. En étudiant les phosphotungstates insolubles, j'indiquerai la marche suivie pour séparer l'acide de la base.

Pour les premiers, j'ai effectué cette séparation en précipitant l'acide par le nitrate mercureux. Le précipité, légèrement chauffé, se rassemble bien et se lave facilement avec une dissolution étendue de nitrate mercureux. On filtre, et dans le liquide qui passe on a le métal à l'état de nitrate, après avoir chassé l'excès du sel mercureux par l'acide sulfhydrique.

Le précipité qui reste sur le filtre est mis en suspension dans l'eau et, par l'acide chlorhydrique, on en précipite le mercure à l'état de calomel. Ce sel étant séparé par filtration, la solution acide est analysée comme je l'ai dit plus haut, après y avoir fait passer quelques bulles d'hydrogène sulfuré pour enlever les traces de mercure qui étaient restées.

J'ai modifié cette méthode d'analyse dans le cas des sels alcalins et alcalinoterreux.

1° *Sels alcalins.* — La base est séparée de l'acide en suivant la marche que je viens d'indiquer. Pour achever l'analyse, je laisse de côté le sel mercureux; je reprends une nouvelle quantité du sel auquel j'ajoute un excès de soude. Je puis dès lors opérer comme pour l'analyse des acides.

2° *Sels alcalinoterreux.* — Ces sels étant solubles, j'ai pu leur appliquer la méthode générale d'analyse des phosphotungstates. J'ai vérifié de plus les résultats ainsi obtenus, en me servant de liqueurs titrées.

Un sel barytique étant dissous dans l'eau, j'y verse une dissolution titrée de baryte jusqu'à ce que la phénolphtaléine vire au rouge, et au moyen de l'acide chlorhydrique

je sépare le tungstate neutre de baryte du phosphate bibarytique. La différence entre le poids de la baryte employée et la somme des poids de celle qui est contenue dans le phosphate et le tungstate, donne le poids de la baryte combinée à l'acide phosphotungstique. Je puis dès lors continuer cette analyse en suivant la marche indiquée à propos des acides.

En opérant avec précaution, on peut se servir aussi du méthylorange. Le virage est assez net avec la baryte, mais il faut verser très lentement la dissolution de cette base. Le virage a lieu quand le liquide contient du métatungstate de baryte et du phosphate monobarytique. Si donc je désigne par K le rapport des volumes de baryte nécessaires pour faire virer le méthylorange et la phénolphtaléine dans une dissolution d'un sel ayant pour formule

$$x\,\mathrm{BaO, PO^5}, n(4\,\mathrm{TuO^3}) + \mathrm{Aq},$$

on doit obtenir le nombre x par la relation

$$K = \frac{n + 1 - x}{4n + 2 - x},$$

d'où je tire

$$x = \frac{(4K - 1)n + 2K - 1}{K - 1}.$$

Pour doser l'eau dans les sels que j'ai étudiés, je me suis contenté d'en déterminer la perte de poids par calcination dans un creuset de platine.

J'ai tenu à insister sur la marche que j'ai suivie dans mes analyses et sur les vérifications que j'ai imaginées pour contrôler les résultats obtenus. La difficulté de la séparation des acides tungstique et phosphorique nécessitait ces développements, et je crois avoir justifié ainsi les nombres et les formules que je donnerai dans la suite de ce travail.

ACIDES PHOSPHOTUNGSTIQUES ET PHOSPHOTUNGSTATES.

Par l'union de l'acide métatungstique et de l'acide phosphorique, j'ai obtenu quatre acides ([1]) dans lesquels, pour 1 équivalent d'acide phosphorique, il y a 6, 5, 4, 3 équivalents d'acide métatungstique.

Pour les distinguer facilement, j'ai pensé qu'il serait commode de leur donner des noms rappelant leur origine. Dans la suite de cet exposé j'appellerai ces acides :

1° Acide phosphohexamétatungstique;

2° Acide phosphopentémétatungstique;

3° Acide phosphotétramétatungstique;

4° Acide phosphotrimétatungstique.

C'est dans cet ordre que j'étudierai ces acides, ainsi que les sels qui s'y rattachent.

ACIDE PHOSPHOHEXAMÉTATUNGSTIQUE.

Pour préparer cet acide, je mélange des dissolutions d'acide métatungstique et d'acide phosphorique, de façon que le rapport des équivalents d'acide tungstique et d'acide phosphorique soit égal à 24, et je soumets le liquide ainsi obtenu à l'évaporation d'abord dans le vide sec, puis dans l'air sec.

De même que l'acide métatungstique, l'acide phosphorique ne doit pas contenir d'acides étrangers; aussi ai-je toujours préparé l'acide phosphorique que j'ai employé en décomposant par l'acide chlorhydrique le phosphate monoammoniacal.

Ce procédé de préparation de l'acide phosphorique indiqué par M. Joly ([2]) donne un corps exempt d'acide sulfurique, ce qui n'a pas lieu avec l'acide du commerce même cristallisé.

([1]) *Comptes rendus*, t. CIX, p. 310.
([2]) *Ibid.*, t. XCIII, p. 388.

Pour titrer une dissolution d'acide phosphorique, je me suis servi d'une liqueur titrée de baryte. En ajoutant, en effet, de la baryte à une dissolution d'acide phosphorique contenant quelques gouttes de phtaléine du phénol, on sait que la coloration rouge de la phtaléine demeure persistante, quand on a versé dans 1 équivalent d'acide 2 équivalents de baryte. J'ai donc employé deux procédés analogues pour titrer mes dissolutions d'acide phosphorique et d'acide métatungstique, c'est-à-dire des deux corps dont la préparation est le point de départ de toutes mes recherches.

La liqueur sirupeuse obtenue par l'évaporation du mélange acide dont il est question plus haut laisse déposer de beaux cristaux très réfringents qui s'effleurissent rapidement à l'air. Ces cristaux sont quelquefois jaunâtres, et cette coloration est due à une altération superficielle provenant d'une trace d'acide sulfurique restée dans la liqueur. L'altération n'est que superficielle, car, en dissolvant dans l'eau les cristaux altérés, la dissolution laisse déposer de l'acide tungstique jaune, et après filtration donne des cristaux incolores.

L'acide ainsi préparé cristallise en rhomboèdres ayant l'apparence de cubo-octaèdres réguliers. Le rhomboèdre est de 110° 25′; les cristaux sont uniaxes, négatifs et formés des faces $pa^1 b^1$. La détermination cristallographique de cet acide résulte des mesures suivantes, qui ne sont qu'approchées, les cristaux ayant des faces imparfaites :

		Mesuré.	Calculé.
		° ′	° ′
pp	(100)(010)	110. 7	110. 2
pb^1	(100)(101)	124.47	124.59
pa^1	(100)(111)	108.54	fond.
a^1b^1	(111)(101)	124.33	124.24
b^1p	(101)(0$\bar{1}$0)	126.27	126.42

La composition de l'acide phosphohexamétatungstique

correspond à la formule

$$24\,TuO^3, PO^5 + 59\,HO.$$

Ce qui résulte des analyses suivantes :

I. 1gr,5232 de l'acide a donné 1gr,249 d'acide tungstique, 0gr,0499 de phosphate de magnésie, et la perte d'eau qui correspond au poids de l'acide employé est 0gr,2284.

II. Le poids 2gr,053 d'acide analysé a fourni 1gr,6629 d'acide tungstique, 0gr,0704 de pyrophosphate de magnésie et 0gr,3634 d'eau par calcination avec de la chaux.

III. Pour le poids 1gr, 9584 d'acide, on a obtenu 1gr,5863 d'acide tungstique, 0gr,0641 de phosphate de magnésie et 0gr,3309 d'eau par calcination.

	Calculé.		Trouvé.				$\frac{TuO^3}{PO^5}$.
			I.	II.	III.		
$24\,TuO^3$..	2784	82,2	82	81	81	I....	24,3
PO^5......	71	2,1	2,1	2,2	2,1	II...	23,2
$59\,HO$....	531	15,7	15	17,7	16,9	III...	24
	3386	100,0	99,1	100,9	100,0		

	Calculé.	Trouvé.		
$\frac{1}{K}$ (1)...........	12	12,5	11,8	12,2

La proportion d'eau chassée à 100° est en moyenne de 14 pour 100; il resterait alors 5 équivalents d'eau qui ne seraient chassés qu'à haute température.

Propriétés de l'acide phosphohexamétatungstique. — Cet acide est très soluble dans l'eau ; il est également soluble dans l'alcool, et sa dissolution dans ce liquide, incolore d'abord, bleuit rapidement par suite de la réduction d'une petite quantité d'acide tungstique.

L'éther dissout facilement cet acide. Si, à une dissolution alcoolique de l'acide on ajoute son volume d'éther, il ne

(1) *Voir* plus haut l'analyse des acides phosphotungstiques par la baryte titrée.

se produit aucun trouble. Si l'on ajoute un excès d'éther, il se forme une couche inférieure pesante, qui contient presque tout l'acide. Cette dissolution éthérée est miscible à l'eau; en chauffant, on peut chasser l'éther et avoir une dissolution aqueuse de l'acide.

Soumis à l'action de la chaleur, cet acide phosphotungstique perd de l'eau sans fondre, et au rouge donne une masse blanche qu'une trace de réduction colore quelquefois en vert. A cette température, l'acide est détruit, car on ne peut plus le redissoudre dans l'eau; il reste un résidu d'acide tungstique provenant de la décomposition de l'acide métatungstique.

A froid, les acides n'ont aucune action sur le corps que nous étudions; mais, à l'ébullition, ils le décomposent, et l'acide métatungstique mis en liberté se transforme en acide tungstique jaune.

Quand on fait cristalliser l'acide phosphohexamétatungstique dans une liqueur contenant un acide fort, les cristaux se forment avant que le liquide soit sirupeux, ce qui semble indiquer que ce corps est moins soluble dans les acides que dans l'eau. Les cristaux formés dans ces conditions sont légèrement jaunâtres par suite d'une altération superficielle.

Gibbs décrit un acide qui a pour formule

$$24\,TuO^3, PO^5 + 53\,HO,$$

qui paraît être identique à l'acide que j'ai préparé, si l'on remarque la difficulté qu'il y a à doser l'eau dans un corps aussi efflorescent.

Les sels qui dérivent de cet acide ayant été déjà étudiés pour la plupart, je me suis contenté de montrer, par ce qui précède, que la combinaison directe de l'acide métatungstique et de l'acide phosphorique pouvait donner un composé ayant la même composition et les mêmes propriétés que l'acide phosphotungstique de Gibbs.

ACIDES PHOSPHOPENTÉMÉTATUNGSTIQUES.

Si l'on mélange 1 équivalent d'acide phosphorique et 5 équivalents d'acide métatungstique, on obtient un liquide incolore qui, abandonné dans l'air sec, donne de beaux cristaux éclatants, dont quelques-uns peuvent avoir 1^{cm} de côté. Ces cristaux d'acide phosphopentémétatungstique sont incolores et s'effleurissent très rapidement. Cette propriété rend très difficiles les mesurés cristallographiques de cet acide. Les déterminations qui suivent ont été effectuées après avoir retiré les cristaux de l'eau mère et les avoir séchés rapidement.

Ces cristaux sont octaédriques, réguliers.

	Mesuré.	Calculé.
$a^1 a^1$	109° 28′	109° 28′

Cet acide a une composition qui correspond à la formule

$$PO^5, 20\,TuO^3 + 62\,HO.$$

Ce qui résulte des analyses suivantes :

I. Le poids de l'acide à analyser est de $1^{gr},6528$. On a obtenu $1^{gr},2941$ d'acide tungstique, $0^{gr},0618$ de pyrophosphate de magnésie et, par calcination avec de la chaux, une perte de poids égale à $0^{gr},3107$.

II. $1^{gr},324$ d'acide soumis à l'analyse a donné $1^{gr},0115$ d'acide tungstique, $0^{gr},0475$ de pyrophosphate de magnésie et $0^{gr},2793$ d'eau.

	Calculé.	Trouvé.		
$\frac{1}{K}$	10	10,2	10,1	10,1

	Calculé.		Trouvé. I.	Trouvé. II.		$\frac{TuO^3}{PO^5}$.
$20\,TuO^3$	2320	78,6	78,3	76,4		
PO^5	71	2,4	2,4	2,3	I.	20,4
$62\,HO$	558	19	18,8	21,1	II.	20,5
	2949	100	99,5	99,8		

La quantité d'eau chassée à 100° est de 17 pour 100; les 4 équivalents qui restent ne partent qu'au rouge.

Si l'on abandonne dans l'air sec des cristaux de cet acide, on obtient une poudre blanche qui se dissout dans l'eau sans laisser de résidu. La quantité d'eau étant la moindre possible, le liquide qui a dissous l'acide, abandonné dans l'air sec, laisse déposer des cristaux brillants qui ont une autre forme que ceux de l'acide décrit plus haut. Ce composé contient la même proportion des acides phosphorique et tungstique; il ne diffère du précédent que par la quantité d'eau contenue et par la forme cristalline.

Ces cristaux s'effleurissent moins vite que ceux de l'hydrate précédent. Leur forme cristalline les rapproche de l'acide phosphohexamétatungstique avec lequel il ne peut y avoir confusion, ce dernier s'effleurissant plus rapidement et contenant une proportion d'eau bien supérieure.

Les cristaux de ce nouvel hydrate d'acide phosphopentémétatungstique sont des rhomboèdres formés des faces $p a^1 b^1$ et très voisins du cubo-octaèdre régulier.

		Mesuré.	Calculé.
pp....	(100)(010)	110°.19′	110°.24
pb^1 ..	(100)(101)	124.54	124.48
pa^1...	(100)(111	108.30	108.31
$a^1 b^1$..	(111)(101)	123.48	123.49
$b^1 p$...	(101)(010)	127.40	Fond.

Cet acide a une composition qui correspond à la formule

$$20\,TuO^3, PO^5 + 50\,HO.$$

Ce qui résulte des analyses suivantes :

I. 2gr,0115 de matière ont donné 1gr,6353 d'acide tungstique et 0gr,0784 de pyrophosphate de magnésie. La perte de poids par calcination avec de la chaux est de 0gr,3238.

II. 1gr,8375 d'acide a fourni 1gr,4957 d'acide tungstique, 0gr,0687 de pyrophosphate de magnésie et 0gr,294 d'eau.

	Calculé.		Trouvé. I.	Trouvé. II.	$\frac{TuO^3}{PO^5}$.	
$20TuO^3$.....	2320	81,6	81,3	81,4		
PO^5..........	71	2,4	2,5	2,4	I.	20
$50HO$........	450	16	16,1	16	II.	20,6
	2841	100	99,9	99,8		

	Calculé.	Trouvé.	
$\frac{1}{K}$.......	10	10,2	10,1

A 100° il reste encore 6 équivalents d'eau, qu'on peut chasser à plus haute température.

L'acide phosphopentémétatungstique peut donc se présenter sous deux formes distinctes. C'est un fait analogue à celui qui a été observé par Marignac pour l'acide silicotungstique; d'ailleurs, cet acide est le seul pour lequel j'aie obtenu deux hydrates différents. Les deux acides que je viens de décrire ont des propriétés analogues à celles de l'acide phosphohexamétatungstique. Ils sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther et la solubilité est plus grande pour l'acide octaédrique que pour l'acide rhomboédrique.

L'action des acides sur ces corps est la même que sur l'acide décrit précédemment. Si l'on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique à une solution concentrée d'acide phosphopentémétatungstique, la liqueur, incolore d'abord, se trouble rapidement, et des flocons d'acide tungstique sont mis en liberté.

En se combinant aux bases, les acides que nous venons d'étudier donnent des sels. J'ai obtenu quelques-uns de ces sels, et je vais en exposer maintenant la préparation et les propriétés.

PHOSPHOPENTÉMÉTATUNGSTATES.

Le procédé le plus simple pour obtenir ces sels consiste à saturer l'acide par la base ou par le carbonate de cette base.

En poursuivant cette idée que, dans les combinaisons phosphotungstiques, ce n'est pas l'acide tungstique qui intervient, mais l'acide métatungstique, je me suis demandé si ce dernier, par son action sur les phosphates, ne pourrait pas donner des phosphotungstates. Ce procédé eût été bien plus simple que le précédent, puisqu'il ne nécessite pas la préparation, toujours longue, de l'acide. J'ai donc essayé de faire cristalliser un mélange de phosphate disodique ou bibarytique et d'acide métatungstique.

Avec le phosphate de soude, j'ai obtenu un liquide sirupeux, qui se prend en une masse bleuâtre présentant des traces de cristallisation. Avec le phosphate de baryte, la dissolution limpide laisse déposer dans le vide de beaux cristaux de métatungstate de baryte, et l'eau mère se prend en masse.

De ces faits, il résulte nettement que l'action de l'acide métatungstique sur les phosphates a pour conséquence un état d'équilibre entre la base et les deux acides. Quand, dans le cas de la baryte, le métatungstate de baryte a cristallisé, l'eau mère contient de l'acide métatungstique et de l'acide phosphorique, qui, par évaporation, donnent une eau mère sirupeuse et colorée en violet.

Il suffit, en effet, de se reporter aux nombres que j'ai donnés pour la chaleur de saturation de l'acide métatungstique par les bases, pour s'expliquer cette action ; ces nombres sont tous plus grands que les nombres correspondants trouvés pour l'acide phosphorique.

Cette action de l'acide métatungstique sur les phosphates est tout autre si l'on fait intervenir la chaleur. Dans ce cas, pour obtenir un phosphotungstate, il suffit

de faire évaporer à siccité un mélange, en proportions convenables, d'acide métatungstique et de phosphate. Dans cette opération, la température ne doit pas dépasser 100° pour éviter la destruction de l'acide métatungstique, et la masse reprise par l'eau se dissout sans laisser de résidu. Il suffit d'abandonner cette dissolution dans le vide, pour obtenir des cristaux de phosphotungstate. Dans l'étude qui va suivre, nous verrons l'usage que j'ai fait de ce procédé de préparation.

Sauf pour les sels de soude, les composés que j'ai préparés contiennent 2 équivalents de base pour 1 d'acide. Les sels monobasiques et tribasiques sont difficiles à obtenir et leur dissolution donne, en général, une eau mère sirupeuse, colorée en violet et ne présentant pas de traces de cristallisation.

Je suivrai dans cette étude l'ordre que l'on adopte ordinairement, en commençant par les sels alcalins, pour terminer par les sels des métaux lourds.

Sel monosodique. — Ce sel a été préparé en mélangeant à 1 équivalent d'acide 1 équivalent de soude. La dissolution, évaporée d'abord au bain-marie, puis dans le vide, laisse déposer de longs prismes brillants, qui ne s'effleurissent que lentement. Ce sel est très soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool qui le précipite sous forme de flocons blancs. Ces flocons, redissous dans l'eau, reproduisent le sel primitif.

Les acides paraissent ne pas avoir d'action sur ce sel à froid; mais à chaud, l'acide métatungstique n'étant point stable dans ces conditions, de l'acide tungstique est mis en liberté; et si l'action de la chaleur est prolongée, l'acide métatungstique et par conséquent le sel peuvent être entièrement détruits.

Chauffés modérément, ces cristaux perdent de l'eau et se transforment en une poudre blanche qui se redissout complètement dans l'eau. Le sel se décompose au-dessous

du rouge; les cristaux deviennent verdâtres, et leur dissolution dans l'eau laisse déposer de l'acide tungstique. Ce sel a une composition qui correspond à la formule

$$NaO, PO^5, 20TuO^3 + 25HO.$$

Ce qui résulte des analyses qui suivent :

I. $1^{gr},805$ du sel a fourni à l'analyse $0^{gr},039$ de chlorure de sodium, $0^{gr},0746$ de pyrophosphate de magnésie et $1^{gr},592$ d'acide tungstique. La perte de poids correspondante est de $0^{gr},1606$ par calcination.

II. $2^{gr},0065$ ont été soumis à l'analyse et ont donné $0^{gr},0429$ de chlorure de sodium et $0^{gr},0845$ de phosphate de magnésie. La perte de poids par calcination a été trouvée égale à $0^{gr},1725$.

	Calculé.		Trouvé. I.	Trouvé. II.
NaO	31	1,17	1,15	1,16
PO^5	71	2,68	2,65	2,7
$20TuO^3$	2320	87,64	88,2	»
25HO	225	8,51	8,9	8,6
	2647	100,0	100,9	»

Sel disodique. — J'ai préparé ce sel par les deux méthodes générales indiquées au début de cette étude : 1° en saturant 1 équivalent d'acide par 2 équivalents de soude; 2° en faisant réagir sur le phosphate disodique une quantité convenable d'acide métatungstique. C'est cette seconde méthode qui m'a donné les meilleurs résultats. Ce sel se dépose de ses dissolutions en gros cristaux ne s'effleurissant pas à l'air. Ces cristaux sont rhomboédriques; ils sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool.

Au-dessous de 100°, ce sel perd de l'eau sans se détruire, mais la calcination le décompose en mettant en liberté de l'acide tungstique.

A froid, l'acide chlorhydrique concentré donne dans

une dissolution de ce sel une poudre blanche qui a pour formule

$$2NaO, PO^5, 20TuO^3 + 10HO,$$

ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

I. $1^{gr},2791$ de ce sel m'a donné à l'analyse $0^{gr},0554$ de chlorure de sodium, $0^{gr},0558$ de pyrophosphate de magnésie, $1^{gr},16$ d'acide tungstique et $0^{gr},0511$ d'eau par calcination.

II. Pour $1^{gr},872$ de ce sel, j'ai trouvé $0^{gr},0881$ de chlorure de sodium et $0^{gr},0711$ d'eau.

	Calculé.		Trouvé.	
			I.	II.
2NaO.......	62	2,44	2,3	2,5
PO^5.........	71	2,79	2,8	»
20TuO^3.....	2320	91,23	90,7	»
10HO.......	90	3,54	4	3,8
	2543	100,00	99,8	»

Si l'on dissout dans l'eau cette poudre cristalline, on reproduit les cristaux du sel primitif. Ces cristaux sont alors jaunâtres, car la liqueur contient de l'acide chlorhydrique avec lequel il a fallu laver le sel.

Le sel rhomboédrique a pour formule

$$2NaO, PO^5, 20TuO^3 + 30HO.$$

Sa composition est déterminée par les analyses suivantes :

I. Pour $1^{gr},0528$ de matière, on a trouvé $0^{gr},0417$ de chlorure de sodium, $0^{gr},0443$ de pyrophosphate de magnésie et $0^{gr},898$ d'acide tungstique. La calcination a donné une perte de poids égale à $0^{gr},1053$.

II. Pour $2^{gr},532$ de sel, on a trouvé $0^{gr},1051$ de chlorure de sodium, $0^{gr},1027$ de phosphate de magnésie et $0^{gr},25$ d'eau.

	Calculé.		Trouvé.	
			I.	II.
2NaO.....	62	2,31	2,1	2,2
PO^5.......	71	2,60	2,7	2,6
20TuO^3...	2320	85,2	85,3	»
30HO.....	270	9,89	10	9,9
	2723	100,00	100,1	»

C'est ce sel que j'ai déjà obtenu dans mes essais sur la préparation de l'acide métaluléotungstique ; c'est également le premier sel de soude obtenu par Scheibler.

Sel trisodique. — Ce sel a été préparé en saturant l'acide par 3 équivalents de soude. Par l'évaporation, la dissolution ainsi obtenue se trouble légèrement et laisse déposer une poudre blanche insoluble. Le liquide filtré donne, au milieu d'une eau mère sirupeuse, de petits cristaux qui s'effleurissent rapidement. Ces cristaux sont des octaèdres réguliers, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Leur composition correspond à la formule

$$3\,NaO, PO^5, 20\,TuO^3 + 32\,HO.$$

Cette formule est vérifiée par les analyses suivantes :

I. Poids de sel analysé, $2^{gr},056$. On a trouvé $0^{gr},1241$ de chlorure de sodium, $0^{gr},0898$ de phosphate de magnésie et $1^{gr},7167$ d'acide tungstique. Par calcination, le poids d'eau a été trouvé égal à $0^{gr},2241$.

II. Au poids $1^{gr},7345$ du sel correspondent $0^{gr},1145$ de chlorure de sodium et $0^{gr},0703$ de pyrophosphate de magnésie.

	Calculé.		Trouvé.	
			I.	II.
$3\,NaO$.....	93	3,35	3,2	3,5
PO^5.......	71	2,56	2,8	2,6
$20\,TuO^3$...	2320	83,69	83,5	»
$32\,HO$.....	288	10,3	10,9	»
	2772	99,9	100,4	»

Dans l'évaporation de ces sels sodiques, les dissolutions prennent souvent une teinte violacée, caractéristique de la réduction de l'acide métatungstique. Cette coloration peut quelquefois être très accentuée et se produire sur les cristaux eux-mêmes. Pour la faire disparaître, il suffit d'ajouter au liquide légèrement chauffé quelques gouttes d'eau bromée, qui lui donne une teinte jaune, et les cristaux qui se déposent alors sont incolores.

Ces sels se colorent facilement en bleu sous l'influence des matières organiques, et ce fait se produit fréquemment quand on les dessèche sur du papier à filtre. Il faut alors trier à la pince les cristaux colorés. On doit éviter le contact de ces sels avec des métaux autres que le platine, sinon aux points touchés se développerait une coloration bleue très intense.

Sel monopotassique. — Si on ajoute de la potasse ou un sel soluble de potasse à une dissolution de l'acide, il se produit un précipité blanc, très fin, se filtrant difficilement et insoluble dans l'eau, même à chaud. Une dissolution contenant $\frac{1}{2000}$ d'équivalent d'acide au litre est encore troublée d'une façon très sensible par un sel soluble de potasse.

En ajoutant à 1 équivalent d'acide 1 équivalent de potasse, le précipité blanc qui se forme dans ces conditions a une composition qui correspond à la formule

$$KO, PO^5, 20\,TuO^3 + 5\,HO,$$

comme le montrent les analyses qui suivent :

I. Le poids de sel soumis à l'analyse étant 1^{gr},634, on a trouvé 0^{gr},0414 de chlorure de potassium, 0^{gr},0739 de phosphate de magnésie et 1^{gr},531 d'acide tungstique. Le poids d'eau correspondant est égal à 0^{gr},0326.

II. Pour 2^{gr},0625 du sel on a trouvé 0^{gr},0686 de chlorure de potassium, 0^{gr},0997 de phosphate de magnésie et 0^{gr},0391 d'eau.

	Calculé.		Trouvé. I.	Trouvé. II.
KO........	47	1,89	1,6	2,1
PO^5.......	71	2,88	2,9	3,1
$20\,TuO^3$...	2320	93,43	93,7	»
5 HO......	45	1,80	2	1,9
	2483	100,00	100,2	»

Pour faire ces analyses, j'ai dissous le sel dans un excès de

potasse titrée, et appliqué, en tenant compte de ce fait, la méthode générale d'analyse des phosphotungstates.

Sel ammoniacal. — L'ammoniaque ou les sels ammoniacaux précipitent une dissolution d'acide phosphopentamétatungstique. Le précipité qu'on obtient ainsi est aussi insoluble dans l'eau que le sel de potasse. Il est amorphe et traverse facilement les filtres.

Sels de césium, de rubidium et de thallium. — Ces sels sont des précipités blancs que l'on prépare en mélangeant un sel de ces métaux à une dissolution de l'acide.

Le chlorostannate de césium est décomposé par l'acide phosphotungstique, qui est ainsi pour ce métal un réactif plus sensible que le bichlorure d'étain.

Ces sels, surtout celui de thallium, sont très longs à se déposer, et, même après une ébullition prolongée, ils traversent les filtres avec une extrême facilité.

Sel bibarytique. — Ce sel peut s'obtenir en ajoutant à une dissolution de l'acide 2 équivalents de baryte. Je l'ai préparé plus simplement par l'action du phosphate bibarytique sur l'acide métatungstique. La dissolution limpide laisse déposer de beaux octaèdres réguliers, incolores, s'effleurissant à l'air. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool, qui donne un précipité blanc dans leur dissolution aqueuse.

Ces cristaux prennent une teinte jaune d'or en se déposant au sein d'une dissolution très riche en acide nitrique. Cette coloration n'est que superficielle; elle provient de la mise en liberté d'acide tungstique jaune sous l'action de l'acide nitrique.

Ces cristaux ont pour formule

$$2\,BaO, PO^5, 20\,TuO^3 + 27\,HO.$$

Leur composition est vérifiée par les analyses qui suivent :

I. $1^{gr},9538$ du sel a donné à l'analyse $0^{gr},1663$ de sulfate de ba-

ryte, $0^{gr},0731$ de pyrophosphate de magnésie et $1^{gr},6275$ d'acide tungstique. Le poids d'eau trouvé par la calcination du sel est $0^{gr},168$.

II. $1^{gr},5036$ du composé a donné $0^{gr},1257$ de sulfate de baryte et $0^{gr},0609$ de phosphate de magnésie.

III. Les nombres indiqués dans la troisième analyse ont été obtenus à l'aide d'une liqueur titrée de baryte.

	Calculé.		Trouvé.		
			I.	II.	III.
$2BaO$.....	153	5,53	5,6	5,5	5,5
PO^5.......	71	2,53	2,4	2,6	2,5
$20TuO^3$...	2320	83,23	83,3	»	»
$27HO$.....	243	8,71	8,6	»	»
	2645	100,00	99,8	»	»

Sel bicalcique. — Ce sel se prépare par l'action de l'acide métatungstique sur le phosphate bicalcique. En opérant comme pour le sel de baryte correspondant, on obtient une dissolution qui laisse déposer de petits octaèdres n'agissant pas sur la lumière polarisée. Ces cristaux s'effleurissent rapidement, et ont une composition qui peut se représenter par la formule

$$2CaO, PO^5, 20TuO^3 + 22HO.$$

I. Pour $1^{gr},6058$ du composé analysé, j'ai trouvé $0^{gr},0369$ de chaux provenant de la calcination de l'oxalate, $0^{gr},0605$ de phosphate de magnésie et $1^{gr},4$ d'acide tungstique. La perte par calcination est de $0^{gr},1252$.

II. $2^{gr},0724$ du sel ont été soumis à l'analyse et ont donné $0^{gr},0393$ de chaux, $0^{gr},0905$ de phosphate de magnésie et $1^{gr},8237$ d'acide tungstique.

III. Pour $1^{gr},983$ employé dans la troisième analyse, j'ai trouvé $0^{gr},0396$ de chaux et $0^{gr},0835$ de phosphate de magnésie.

Je n'ai pas, dans ces analyses, précipité directement la chaux par l'oxalate d'ammoniaque, en raison de l'insolubilité du phosphotungstate d'ammoniaque. J'ai donc séparé la base par le nitrate mercureux.

	Calculé.		Trouvé. I.	II.	III.
$2CaO$	56	2,11	2,3	1,9	2
PO^5	71	2,67	2,5	2,8	2,7
$20TuO^3$ ...	2320	87,75	87,2	88	»
$22HO$	198	7,47	7,8	»	»
	2645	100,00	99,8	»	»

Sel bimagnésien. — En saturant une dissolution d'acide par 2 équivalents de carbonate de magnésie, j'ai obtenu un liquide incolore qui, évaporé dans le vide, laisse déposer des octaèdres réguliers, brillants et s'effleurissant légèrement à l'air. Ces cristaux ont une composition qui peut être représentée par la formule

$$2MgO, PO^5, 20TuO^3 + 19HO.$$

Par addition d'ammoniaque à ce sel, il se précipite du phosphate ammoniaco-magnésien souillé de paratungstate d'ammoniaque peu soluble. Pour l'analyse, j'ai donc opéré comme pour le sel de chaux.

I. $1^{gr},2538$ du sel m'a donné $0^{gr},0559$ de phosphate de magnésie pour le dosage de la magnésie, et $0^{gr},0508$ de phosphate de magnésie pour le dosage de l'acide phosphorique. J'ai trouvé de plus $1^{gr},128$ d'acide tungstique et $0^{gr},0789$ d'eau.

II. Les poids de pyrophosphate de magnésie trouvés pour $2^{gr},056$ de matière sont $0^{gr},074$ et $0^{gr},092$.

	Calculé.		Trouvé. I.	II.
$2MgO$	40	1,53	1,6	1,3
PO^5	71	2,72	2,6	2,9
$20TuO^3$ ...	2320	89,16	90	»
$19HO$	171	6,57	6,3	»
	2602	100,00	100,5	»

Sel de cuivre. — L'acide saturé par 2 équivalents de carbonate de cuivre donne un liquide vert qui laisse dé-

poser de petits cristaux octaédriques brillants et agissant sur la lumière polarisée. Ces cristaux ont une teinte vert pâle et deviennent blancs en s'effleurissant.

Ce sel a une composition représentée par la formule

$$2CuO, PO^5, 20TuO^3 + 13HO.$$

I. Pour $1^{gr},3027$ du sel soumis à l'analyse, j'ai trouvé un poids de cuivre égal à $0^{gr},0404$, un poids de pyrophosphate de magnésie égal à $0^{gr},0589$ et $1^{gr},1698$ d'acide tungstique. Le sel par calcination perd $0^{gr},0612$ d'eau.

II. Le poids $2^{gr},1082$ du sel m'a donné $0^{gr},0611$ de cuivre et $0^{gr},0887$ de pyrophosphate de magnésie.

III. En électrolysant $1^{gr},9385$ du composé, j'ai déposé $0^{gr},0621$ de cuivre.

J'ai dosé le cuivre par électrolyse. La liqueur peut bleuir dans cette opération, si elle n'est pas assez riche en acide nitrique.

	Calculé.		Trouvé. I.	II.	III.
2CuO.....	79,5	3,07	3,1	2,9	3,2
PO^5.......	71	2,75	2,9	2,7	»
$20TuO^3$...	2320	89,66	89,8	»	»
13HO.....	117	4,52	4,7	»	»
	2587,5	100,00	100,5	»	»

Sel de plomb. — Si l'on verse de l'acétate de plomb dans une dissolution de phosphotungstate disodique on voit se produire un précipité blanc, volumineux, qui se dissout dans l'eau bouillante, si l'on n'a pas employé un excès d'acétate de plomb.

Par refroidissement, le sel cristallise en fines aiguilles blanches qui ont pour formule

$$2PbO, PO^5, 20TuO^3 + 6HO.$$

Ce qui résulte des analyses qui suivent :

I. $2^{gr},0582$ de ce composé m'ont donné $0^{gr},2295$ de sulfate de

plomb, 0gr,0834 de pyrophosphate de magnésie et 1gr,7963 d'acide tungstique. Le poids d'eau correspondant est égal à 0gr,0432.

II. 1gr,8343 de ce sel soumis à l'analyse a donné 0gr,212 de sulfate de plomb et 1gr,5866 d'acide tungstique.

	Calculé.		Trouvé I.	Trouvé II.
$2PbO$.....	223	8,36	8,2	8,5
PO^5.......	71	2,66	2,6	»
$20TuO^3$...	2320	86,96	87,3	86,5
$6HO$......	54	2,02	2,1	»
	2668	100,00	100,2	»

Sel mercureux. — Le nitrate mercureux précipite complètement les sels solubles de cette série, en donnant une masse jaunâtre insoluble dans l'acide nitrique étendu et se rassemblant facilement sous l'action de la chaleur. Ce précipité se filtre très bien, pourvu que les lavages soient faits avec une dissolution étendue de nitrate mercureux. Ces propriétés sont d'une grande importance dans l'analyse des phosphopentémétatungstates solubles.

Dans la série que je viens d'étudier, les sels contiennent, pour 1 équivalent d'acide, 1, 2 ou 3 équivalents de base. Ceux qui sont les plus faciles à préparer sont les sels bibasiques, et j'ai déjà insisté sur la difficulté que présente la préparation des autres.

J'ai essayé d'obtenir des sels contenant une plus grande proportion de base, c'est-à-dire 4, 5, 6 équivalents de base pour 1 équivalent d'acide. Je n'ai pu obtenir par évaporation que des masses incristallisables, dès que j'ai dépassé 3 équivalents d'alcali. Les liquides préparés dans ces conditions prennent la teinte violacée des métatungstates, ce qui semble indiquer qu'ils seraient constitués par un mélange de phosphate et de métatungstate. Pour élucider la question de basicité de l'acide que je viens d'étudier, j'ai cherché les quantités de chaleur qui se dégagent quand on

ajoute à une dissolution de l'acide des quantités croissantes de soude.

Étude calorimétrique de l'acide phosphopenté-métatungstique.

A une dissolution de cet acide (1 équivalent $= 20^{\text{lit}}$), j'ai ajouté des quantités croissantes d'une dissolution de soude (1 équivalent $= 10^{\text{lit}}$). Les quantités de chaleur dégagées dans ces réactions et rapportées à 1 équivalent d'acide sont exposées dans le Tableau suivant :

				Moyenne.
	cal	cal	cal	cal
1° équivalent de soude...	13,9	14,2	14,3	14,2
2° » ...	10,6	10,5	»	10,6
3° » ...	11,5	11,3	11,3	11,3
4° » ...	14,5	»	»	14,5
5° » ...	18,2	»	»	18,2
6° » ...	16,2	16,3	»	16,3
7° » ...	11,6	11,5	»	11,6
8° » ...	7,8	7,8	»	7,8
9° » ...	4,3	»	»	4,3
10° » ...	3,4	3,4	»	3,4
11° » ...	3,3	»	»	3,3

En examinant ces nombres, on remarque que les quantités de chaleur vont en décroissant pour les deux premiers équivalents de soude. Si l'on représente les nombres précédents par une courbe dont les abscisses indiquent les équivalents successifs de base et les ordonnées les quantités de chaleur dégagées, on voit que cette courbe s'abaisse pour le deuxième équivalent, se relève ensuite faiblement pour le troisième, et remonte très rapidement pour les suivants jusqu'au cinquième. A partir de ce point, la courbe s'infléchit et tend vers une ligne horizontale.

Il résulte donc de l'inspection de cette courbe que l'acide subit un commencement de décomposition quand on

lui ajoute 3 équivalents de base, et que cette décomposition s'accentue si la quantité de base devient plus grande.

Je ferai d'ailleurs remarquer que, pour les trois premières opérations, le thermomètre atteint de suite un maximum, tandis que l'ascension du mercure est plus lente dans les autres, ce qui indique une décomposition de l'acide. Ces nombres peuvent donc expliquer la tribasicité de l'acide et la difficulté qu'il y a à préparer des sels contenant 3 équivalents de base.

Les liqueurs que l'on obtient dans ces opérations sont acides vis-à-vis du méthylorange, jusqu'à la sixième qui est neutre. Le liquide est constitué alors par un mélange de phosphate monosodique et de métatungstate de soude. Si l'on ajoute d'un seul coup à l'acide 6 équivalents de soude, la chaleur dégagée est de $85^{cal},1$. On retrouve à peu près ce nombre en ajoutant à la chaleur de formation du phosphate monosodique, $14^{cal},7$, cinq fois la chaleur de formation du métatungstate de soude, c'est-à-dire

$$5 \times 14^{cal},24 = 71^{cal},20.$$

On trouve ainsi en effet le nombre $85^{cal},9$.

En résumé, de l'étude précédente il résulte que, en réagissant sur l'acide phosphopentémétatungstique, la soude donne trois sels contenant pour 1 équivalent d'acide 1, 2 et 3 équivalents de base. La formation du troisième sel est accompagnée d'un commencement de décomposition de cet acide, et l'addition d'une quantité plus grande de base a pour effet de décomposer complètement l'acide avec formation de phosphate et de métatungstate. L'action d'un grand excès de soude se prévoit alors aisément, puisque nous savons comment se comporte cette base vis-à-vis du métatungstate de soude. La liqueur sera finalement constituée par un mélange de phosphate trisodique et de tungstate neutre de soude, ce que nous montrait la forme de la courbe dont j'ai parlé plus haut.

Acide phosphotétramétatungstique.

Un mélange de 1 équivalent d'acide phosphorique et de 4 équivalents d'acide métatungstique est abandonné dans l'air sec. Le liquide sirupeux laisse déposer des cristaux trop petits pour être mesurés, qui s'effleurissent rapidement à l'air.

Ces cristaux ont une composition qui correspond à la formule

$$16\,TuO^3, PO^5, 69\,HO.$$

Ce qui résulte des analyses qui suivent :

I. Un poids d'acide égal à 1gr,852 a donné 1gr,3575 d'acide tungstique, 0gr,078 de pyrophosphate de magnésie. La perte de poids correspondante a été trouvée égale à 0gr,45.

II. Un poids d'acide égal à 2gr,014 a donné 1gr,4903 d'acide tungstique et 0gr,0879 de phosphate de magnésie. Par calcination, la perte de poids a été trouvée égale à 0gr,4632.

III. 1gr,5405 du composé a donné 1gr,1245 d'acide tungstique, 0gr,06 de pyrophosphate de magnésie et 0gr,3697 d'eau. Cette analyse a porté sur un mélange provenant de la décomposition de l'acide par l'eau.

	Calculé.	Trouvé.	
$\frac{I}{K}$..........	8	8,1	8,2

La quantité d'eau chassée à 100° est en moyenne de 22 pour 100. Il y a donc 6 équivalents d'eau qui résistent à cette température.

	Calculé.		Trouvé.				$\frac{TuO^3}{PO^5}$.
			I.	II.	III.		
$16\,TuO^3$....	1856	72,8	73,3	74	73	I....	16,4
PO^5........	71	2,8	2,7	2,8	2,5	II...	16,3
$69\,HO$......	621	24,4	24,3	23	24	III...	17,6
	2548	100,0	100,3	99,8	99,5		

Cet acide est soluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther. Si l'on essaye de le purifier par dissolution dans l'eau, on constate un dédoublement. Les premiers cristaux qui se déposent par évaporation de la dissolution sont rhomboédriques; à la fin on voit apparaître des octaèdres. Les premiers restent brillants à l'air et les seconds s'effleurissent très vite, ce qui permet de séparer ces cristaux à la pince.

Les cristaux rhomboédriques sont formés par l'acide phosphotrimétatungstique, les octaèdres réguliers ont la composition de l'acide phosphopentamétatungstique.

On ne peut donc se prononcer sur l'existence de l'acide que nous étudions, si l'on remarque que l'acide brut obtenu tout d'abord a même composition centésimale qu'un mélange à équivalents égaux des deux acides précédents.

L'acide primitif semble cependant homogène quand on l'examine au microscope en lumière polarisée. Si l'on ajoute une goutte d'eau sous l'objectif, les phénomènes changent. Par évaporation, sur les bords de la goutte se déposent d'abord de petits cristaux brillants et agissant sur la lumière polarisée, tandis qu'au centre on voit de gros cristaux efflorescents, n'ayant aucune action sur la lumière polarisée.

Ces phénomènes permettent d'affirmer l'existence de l'acide phosphotétramétatungstique. Ne voulant pas étudier la série des sels qui correspondent à cet acide, j'ai tenu cependant à préparer et à analyser un de ces sels pour affirmer encore davantage l'existence de l'acide.

Phosphotétramétatungstate de baryte. — 2 équivalents de carbonate de baryte, projetés dans une dissolution de l'acide, donnent un liquide incolore qui, après évaporation, laisse déposer des cristaux brillants n'ayant pas d'action sur la lumière polarisée. Ce sel de baryte cristallise en octaèdres réguliers efflorescents, et il a une composition qui

correspond à la formule

$$2\,BaO, PO^5, 16\,TuO^3 + 10\,HO.$$

Cette composition est vérifiée par les analyses suivantes :

I. 1gr, 854 du sel, après séparation de la base par le nitrate mercureux, a donné 0gr, 1972 de sulfate de baryte, 1gr, 5944 d'acide tungstique, 0gr, 0982 de phosphate de magnésie et une perte de poids par calcination égale à 0gr, 0834.

II. Un poids du sel égal à 2gr, 0585 a donné 0gr, 2252 de sulfate de baryte, 1gr, 7744 d'acide tungstique, 0gr, 1049 de pyrophosphate de magnésie et 0gr, 0843 d'eau.

	Calculé.		Trouvé.	
			I.	II.
2BaO....	153	7,05	7	7,2
PO^5......	71	3,27	3,4	3,3
$16TuO^3$..	1856	85,52	86	86,2
10HO....	90	4,16	4,5	4,1
	2170	100,00	100,9	100,8

Ce sel se dissout facilement dans l'eau, et sa dissolution reproduit le sel primitif. Il est insoluble dans l'alcool.

L'existence et la stabilité de ce sel de baryte, ajoutées aux faits que j'ai exposés plus haut, ne semblent donc plus laisser subsister de doute sur l'existence de l'acide phosphotétramétatungstique.

ACIDE PHOSPHOTRIMÉTATUNGSTIQUE (1).

Cet acide est, de tous ceux que j'ai étudiés, celui qui se prépare le plus facilement. Pour l'obtenir, je fais évaporer au bain-marie un mélange formé par 1 équivalent d'acide phosphorique pour 3 équivalents d'acide métatungstique. Je reprends par l'eau le liquide amené à siccité, et la dissolution ainsi obtenue, soumise à l'évaporation dans

(1) *Comptes rendus*, t. CX, p. 754.

le vide sec, laisse déposer des cristaux très brillants qui ne perdent pas leur éclat à l'air. C'est le seul des acides phosphotungstiques qui ne s'effleurisse pas.

Les cristaux de l'acide phosphotrimétatungstique appartiennent au système triclinique

$$a : b : c :: 0,99160 : 1 : 1,59307.$$

$$\text{Angles dièdres} \left\{ \begin{array}{l} \alpha = 89^\circ 19' 50'' \\ \beta = 97.55.25 \\ \gamma = 81.23.\ 5 \end{array} \right.$$

	Mesuré.	
$mt(1\bar{1}0)(110)$	91° 2'	fond.
$pm(001)(1\bar{1}0)$	95.50	fond.
$pt(001)(110)$	95.27	fond.
$pa^1(00\bar{1})(10\bar{1})$	115.56	fond.
$ma^1(1\bar{1}0)(10\bar{1})$	128.21	fond.
$ta^1(110)(10\bar{1})$	124.17	124° 16' calculé.

Les cristaux sont formés des faces p, m, t; a^1 est très petit, et ils présentent des clivages imparfaits suivant pmt.

Les positions d'extinction sont :

Face m...	18°,0	avec l'axe c	dans l'angle obtus pt,
» t...	3,5	» » c	» » » pm,
» p...	5	» l'arête pt	» » » mt.

L'acide phosphotrimétatungstique a une composition qui correspond à la formule

$$PO^5, 12\,Tu\,O^3 + 42\,HO.$$

Cette formule est vérifiée par les analyses suivantes :

I. Le poids de l'acide soumis à l'analyse étant 1gr,632, on a obtenu 1gr,224 d'acide tungstique, 0gr,0967 de phosphate de magnésie et 0gr,3427 d'eau.

II. Pour 1gr,987 d'acide on a trouvé 1gr,504 d'acide tungstique, 0gr,1209 de pyrophosphate de magnésie. La perte de poids par calcination de l'acide avec la chaux est de 0gr,4073.

III. $1^{gr},5245$ d'acide étant soumis à l'analyse, on a obtenu $1^{gr},1009$ d'acide tungstique, $0^{gr},0884$ de phosphate de magnésie et $0^{gr},317$ d'eau.

	Calculé.	Trouvé.		
$\frac{1}{K}$	6	6,5	6,3	5,8

A 100°, l'acide perd 18 pour 100 d'eau; il reste donc 4 équivalents d'eau à cette température.

	Calculé.		Trouvé. I.	II.	III.		$\frac{TuO^3}{PO^5}$
$12TuO^3$...	1392	75,6	75	75,7	75,5	I....	12
PO^5.......	71	3,8	3,8	3,9	3,7	II...	12
$42HO$.....	378	20,6	21	20,5	20,8	III...	12,5
	1841	100,0	99,8	100,1	100,0		

L'acide phosphotrimétatungstique se produit toujours quand on soumet à l'action de la chaleur un mélange en proportions quelconques d'acide phosphorique et d'acide métatungstique. C'est ce qui explique les précautions que j'ai dû prendre pour faire évaporer les dissolutions des autres acides. Quand l'évaporation est poussée jusqu'à siccité, la masse reprise par l'eau laisse déposer les cristaux que nous venons d'étudier, et il reste une eau mère sirupeuse contenant un excès d'un des deux acides, suivant les proportions employées pour faire le mélange primitif.

Avec un mélange formé par 1 équivalent d'acide phosphorique et 6 équivalents d'acide métatungstique, les cristaux formés sont jaunâtres, et cette couleur provient de la décomposition d'une petite quantité de l'acide métatungstique en excès.

Avec les mélanges qui servent à préparer les acides phosphopentémétatungstique et phosphotétramétatungstique, la cristallisation est plus compliquée. Des cristaux de l'acide phosphotrimétatungstique se déposent d'abord; on

voit apparaître ensuite un peu d'acide phosphopentémétatungstique, et l'eau mère sirupeuse laisse déposer de fines aiguilles qu'il est difficile de purifier. J'ai constaté seulement que ces derniers cristaux contenaient de l'acide phosphorique et de l'acide métatungstique, sans pouvoir déterminer le rapport de ces deux acides. Peut-être est-on en présence d'un acide plus riche en acide tungstique que ceux que nous avons déjà étudiés.

En essayant de préparer des acides contenant plus d'acide phosphorique, j'ai toujours été ramené à cet acide phosphotrimétatungstique qui est le plus stable des acides phosphotungstiques. Même quand le mélange des acides phosphorique et métatungstique est fait à équivalents égaux, la dissolution évaporée à siccité et reprise par l'eau reproduit l'acide qui nous occupe.

Je rappellerai que j'ai déjà obtenu ce même acide par le dédoublement de l'acide phosphotétramétatungstique.

Il semble donc qu'on ne puisse obtenir par les méthodes que j'ai employées d'autres combinaisons phosphotungstiques contenant plus d'acide phosphorique que celles que nous venons d'étudier.

Peut-être serait-il possible de préparer de tels composés en faisant réagir l'acide métatungstique sur des métaphosphates ou des pyrophosphates; je n'ai pas abordé cette étude.

Pour montrer que l'acide phosphotrimétatungstique peut être préparé avec un mélange quelconque des deux acides qui le constituent, je donnerai ici les nombres obtenus dans l'analyse de cristaux provenant de mélanges d'acide phosphorique avec 1, 2, 3, 4, 5, 6 équivalents d'acide métatungstique.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
TuO^3	75,1	75,6	75,3	75,3	75	75,4
PO^5	3,8	3,9	3,6	3,7	3,7	3,9
HO	20,8	21,3	21,2	21,8	21	20,6
	99,7	100,8	99,8	100,8	99,7	99,9

Ces nombres, ainsi que l'identité de forme cristalline des acides obtenus, justifient bien la méthode de préparation de l'acide phosphotrimétatungstique.

Propriétés de l'acide phosphotrimétatungstique. — Ce composé est moins soluble dans l'eau que les acides précédemment décrits. L'alcool le dissout, mais un excès de ce liquide donne dans une dissolution de l'acide un léger précipité blanc. Il est très soluble dans l'éther.

L'acide phosphotrimétatungstique semble très stable vis-à-vis des acides minéraux. A froid, l'acide chlorhydrique ne le détruit pas; il faut porter le mélange à l'ébullition pour mettre en liberté de l'acide tungstique.

La chaleur ne détruit cet acide qu'au-dessus de 200°. Chauffés à une température inférieure à 200°, les cristaux blanchissent, mais restent solubles sans résidu. La dissolution soumise à l'évaporation reproduit le composé d'où l'on était parti.

Combiné aux bases, cet acide donne la série des phosphotrimétatungstates. Je terminerai cet exposé par l'étude de ces sels.

PHOSPHOTRIMÉTATUNGSTATES.

Pour préparer les sels de cette série, le procédé le plus direct consiste à saturer l'acide par une base ou le carbonate de cette base.

L'action de l'acide métatungstique sur les phosphates peut conduire au même résultat, si la combinaison s'effectue à l'aide de la chaleur. Je rappellerai en effet ce que j'ai dit à propos de la préparation des phosphopentémétatungstates. Un mélange d'acide métatungstique et d'un phosphate ne donne pas de phosphotungstate; il se produit dans ces conditions un équilibre entre la base et les deux acides.

Les sels les plus faciles à obtenir par ces deux procédés sont les sels bibasiques. En saturant l'acide par 1 ou

3 équivalents de base, on obtient des dissolutions qui deviennent pâteuses et, quand il y a des traces de cristallisation, il est impossible de séparer les cristaux de l'eau mère qui les baigne. Les sels que je décrirai contiennent presque tous 2 équivalents de base, et l'ordre que je suivrai dans cette étude sera celui qui est adopté dans la classification des métaux.

Phosphotrimétatungstate de soude. — J'ai préparé ce sel par les deux procédés que je viens d'indiquer.

1° Un mélange de 3 équivalents d'acide métatungstique et de 1 équivalent de phosphate disodique, évaporé à sec, donne une masse jaunâtre qui, reprise par l'eau, se dissout sans laisser de résidu. La dissolution, abandonnée dans l'air sec, donne le sel disodique.

2° Ce sel peut également se préparer en saturant l'acide par 2 équivalents de soude. Dans ce cas, au lieu d'employer l'acide cristallisé, j'en ai, dans chaque opération, préparé une dissolution, en évaporant à sec un mélange en proportions convenables des acides phosphorique et métatungstique. C'est la dissolution dans l'eau du mélange ainsi desséché que je sature par la soude pour avoir le phosphotungstate de soude.

La dissolution de ce sel disodique est acide et laisse déposer des cristaux incolores, ayant même forme que ceux de l'acide correspondant. Ces cristaux appartiennent au système triclinique et ont les mêmes clivages que ceux de l'acide. La face a^1 est rare et toujours courbe.

mt	90°.16′	
pm	96	
pt	94.37	
pa^1	115.2	
ma^1	128.30	approchés.
ta^1	124.40	approchés.

Positions d'extinctions.

Face *m*, 19° avec l'axe *c* dans l'angle obtus *pt*.
Face *t*, 12° avec l'axe *c* dans l'angle obtus *pm*.
Face *p*, presque parallèle aux arêtes.

Ce sel a une composition correspondant à la formule

$$2NaO, PO^5, 12TuO^3 + 18HO.$$

Cette formule est vérifiée par les analyses suivantes :

I. Le poids 1^gr^,2036 du sel m'a donné 0^gr^,0794 de chlorure de sodium, 0^gr^,0807 de pyrophosphate de magnésie et 0^gr^,9953 d'acide tungstique. Par calcination, le sel a perdu 0^gr^,1155 d'eau.

II. Un poids du sel égal à 2^gr^,0576 m'a donné 0^gr^,1475 de chlorure de sodium, 0^gr^,1347 de pyrophosphate de magnésie et 1^gr^,6934 d'acide tungstique. Par différence, le poids de l'eau a été trouvé égal à 0^gr^,1954.

	Calculé.		Trouvé.	
			I.	II.
$2NaO$	62	3,67	3,5	3,8
PO^5	71	4,21	4,3	4,2
$12TuO^3$	1392	82,51	82,7	82,3
$18HO$	162	9,61	9,6	9,5
	1687	100,00	100,1	99,8

Ce sel est soluble dans l'eau, et l'alcool le précipite de sa dissolution aqueuse. L'acide chlorhydrique concentré donne un précipité blanc, cristallin, dans sa dissolution. Ce précipité, dissous dans l'eau, laisse déposer des cristaux du sel primitif.

Si l'acide chlorhydrique reste au contact de ce sel, surtout à chaud, ce dernier ne tarde pas à être détruit ; il se produit de l'acide tungstique qu'on reconnaît à sa couleur.

Ce sel s'effleurit lentement. Cette propriété le distingue nettement de l'acide correspondant.

Sel monopotassique. — La potasse ou un sel soluble de potasse donne dans une dissolution d'acide phosphotrimétatungstique un précipité blanc, laiteux.

Ce précipité se produit même dans une liqueur contenant $\frac{1}{4000}$ d'équivalent d'acide au litre. Il est donc insoluble dans l'eau, et cette insolubilité persiste à chaud. Au microscope, il paraît amorphe et il traverse les filtres avec une extrême facilité.

Un excès de potasse peut permettre de le dissoudre; mais en même temps il y a destruction du sel, comme nous le verrons plus loin. Cette propriété permet d'en faire l'analyse : il suffit, en effet, de le dissoudre dans un excès de potasse titrée.

La composition du sel de potasse, préparé en ajoutant 1 équivalent de potasse à 1 équivalent d'acide, peut se représenter par la formule

$$KO, PO^5, 12\,TuO^3 + 9\,HO.$$

Analyses.

I. $1^{gr},2073$ du sel m'a donné $0^{gr},0592$ de chlorure de potassium, $0^{gr},079$ de pyrophosphate de magnésie et $1^{gr},0563$ d'acide tungstique. Le sel a perdu $0^{gr},06$ d'eau par calcination.

II. On a trouvé $0^{gr},0813$ de chlorure de potassium et $0^{gr},1287$ de pyrophosphate de magnésie pour $1^{gr},834$ du sel soumis à l'analyse.

	Calculé.		Trouvé. I.	Trouvé. II.
KO	47	2,95	3,1	2,8
PO^5	71	4,46	4,2	4,5
$12\,TuO^3$	1392	87,49	87,5	»
9HO	81	5,1	5	»
	1591	100,00	99,8	»

Sel biammoniacal. — L'ammoniaque ou un sel soluble d'ammoniaque donne, dans une dissolution de l'acide, un

précipité blanc soluble dans un excès de base. En traitant le sel disodique par une quantité correspondante de chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient un précipité blanc, amorphe, qui paraît encore plus insoluble dans l'eau que le sel de potasse que je viens de décrire.

Ce sel a pour formule

$$2\,AzH^4O, PO^5, 12\,TuO^3 + 5\,HO.$$

Analyses.

I. Pour $1^{gr},5027$ du sel, j'ai trouvé $0^{gr},048$ d'ammoniaque (AzH^4O), $0^{gr},1077$ de phosphate de magnésie et $1^{gr},3449$ d'acide tungstique. Le poids de l'eau, dosée par différence, a été trouvé égal à $0^{gr},045$.

II. $1^{gr},3212$ du sel ammoniacal m'a donné $0^{gr},0435$ d'ammoniaque, $0^{gr},0886$ de phosphate de magnésie et par différence $0^{gr},0356$ d'eau.

Pour doser l'ammoniaque, j'ai dissous le sel dans une solution de soude; en portant ce mélange à l'ébullition, j'ai chassé l'alcali et l'ai recueilli dans de l'acide sulfurique titré.

	Calculé.		Trouvé.	
			I.	II.
$2\,AzH^4O$...	52	3,33	3,2	3,3
PO^5.......	71	4,55	4,6	4,3
$12\,TuO^3$...	1392	89,23	89,5	»
$5\,HO$......	45	2,89	3	2,7
	1560	100,00	100,3	»

Sels de césium et de rubidium. — L'acide phosphotrimétatungstique donne, dans les dissolutions des sels de césium et de rubidium, des précipités blancs, amorphes, insolubles dans l'eau. Pour les sels de césium, cet acide est un réactif très sensible; il décompose même le chlorostannate de césium.

Sel de thallium. — En saturant l'acide par une quan-

tité équivalente de carbonate de thallium, on obtient un précipité blanc qui se dépose très difficilement. En employant une quantité plus grande de carbonate, il se produit des précipités analogues qui traversent facilement les filtres. Le sel qui se forme par l'addition à l'acide de 1 équivalent de carbonate de thallium a pour formule

$$TlO, PO^5, 12\,TuO^3 + 4\,HO.$$

Pour séparer le thallium de l'acide, j'ai fait bouillir avec de l'ammoniaque ce sel, qui est très insoluble. Le métal ayant été précipité dans cette dissolution à l'état de sulfure, j'ai dissous ce sulfure dans l'acide sulfurique étendu et dosé le métal à l'état de sulfate. L'acide se trouve dans la liqueur filtrée avec un excès d'ammoniaque.

L'analyse de $2^{gr},0573$ de ce sel m'a donné $3^{gr},546$ de sulfate neutre de thallium, $0^{gr},1379$ de pyrophosphate de magnésie, $1^{gr},6561$ d'acide tungstique et par différence $0^{gr},0432$ d'eau.

	Calculé.		Trouvé.
TlO	212	12,39	14,5
PO^5	71	4,14	4,3
$12\,TuO^3$	1392	81,35	80,5
4 HO	36	2,12	2,1
	1711	100,00	101,4

Sel de lithine. — Ce sel a été préparé en saturant une dissolution de l'acide par 2 équivalents de carbonate de lithine. La dissolution, après évaporation, donne de beaux cristaux brillants qui ne s'effleurissent que lentement. Ces cristaux, qui ont l'apparence d'octaèdres, appartiennent au système rhomboédrique. Ils ont une composition qui correspond à la formule

$$2\,LiO, PO^5, 12\,TuO^3 + 21\,HO.$$

Analyses.

I. L'analyse de $1^{gr},8022$ de ce sel m'a donné $0^{gr},1187$ de sulfate de lithium, $0^{gr},1152$ de pyrophosphate de magnésie et $1^{gr},492$ d'acide tungstique. Par calcination, le poids de l'eau a été trouvé égal à $0^{gr},2198$.

II. J'ai trouvé dans cette seconde analyse $0^{gr},089$ de sulfate de lithium et $0^{gr},0997$ de phosphate de magnésie pour $1^{gr},5231$ du sel.

	Calculé.		Trouvé. I.	Trouvé. II.
$2LiO$......	30	1,78	1,8	1,6
PO^5.......	71	4,22	4,1	4,2
$12TuO^3$...	1392	82,75	82,8	»
$21HO$.....	189	11,25	12,2	»
	1682	100,00	100,9	»

J'ai essayé de préparer le sel tribasique de lithine en dissolvant dans l'acide métatungstique le phosphate de lithine $3LiO,PO^5$. Le liquide, soumis à l'évaporation, présente des traces de cristallisation, mais il m'a été impossible de séparer les cristaux de l'eau mère.

Sel de baryte. — Par l'addition, à une dissolution de l'acide, d'une liqueur titrée de baryte, il ne se produit un trouble que lorsqu'on a versé le second équivalent de base. Si l'on s'arrête à ce moment, on a une dissolution limpide qui, dans le vide, donne le sel bibarytique.

Ce sel peut aussi se préparer en dissolvant dans de l'acide métatungstique un poids convenable de phosphate acide de baryte. Le mélange, évaporé à sec et repris par l'eau, donne le sel de baryte.

Les cristaux obtenus ainsi sont très réfringents, d'apparence octaédrique et formés des faces p (rhomboèdre fondamental) et a^1 (base). Le rhomboèdre a un angle de 68°59′.

Ce sel est soluble dans l'eau et l'alcool le précipite en

flocons blancs de ses dissolutions. Il s'effleurit très vite, en donnant une poudre blanche, soluble dans l'eau.

La composition de ce sel peut être représentée par la formule

$$2BaO, PO^5, 12TuO^3 + 15HO.$$

I. L'analyse de 1gr,8024 du sel m'a donné 0gr,2443 de sulfate de baryte, 0gr,1153 de pyrophosphate de magnésie, 1gr,4148 d'acide tungstique et par calcination 0gr,135 d'eau.

II. 2gr,0432 du sel m'ont donné 0gr,27 de sulfate de baryte, 0gr,13 de pyrophosphate de magnésie et 1gr,6243 d'acide tungstique.

III. Cette troisième analyse, faite à l'aide d'une liqueur titrée, m'a servi à déterminer le nombre K donné plus bas.

	Calculé.	Trouvé.
K	6	6,2

	Calculé.		Trouvé.		
			I.	II.	III.
$2BaO$	153	8,74	8,9	8,7	8,6
PO^5	71	4,06	4,1	4,1	4
$12TuO^3$	1392	79,49	78,7	79,5	»
$15HO$	135	7,71	7,5	»	»
	1751	100,00	99,2	»	»

Sel de strontiane. — Ce sel se prépare comme le précédent. Sa dissolution, après évaporation dans le vide, laisse déposer de petits cristaux brillants qui ont la même forme cristalline que ceux du sel de baryte. Ce sel est insoluble dans l'alcool.

Il a pour formule

$$2SrO, PO^5, 12TuO^3 + 17HO.$$

I. 1gr,8427 du sel m'a donné 0gr,196 de sulfate de strontiane, 0gr,1121 de pyrophosphate de magnésie et 0gr,1716 d'eau.

II. Pour un poids du sel égal à 2gr,0032, j'ai trouvé 0gr,2094 de sulfate de strontiane et 0gr,1312 de pyrophosphate de magnésie.

	Calculé.		Trouvé. I.	Trouvé. II.
$2SrO$......	103,5	6,01	6	5,9
PO^5.......	71	4,12	3,9	4,2
$12TuO^3$...	1392	80,95	»	»
$17HO$.....	153	8,92	9,1	»
	1719,5	100,00	»	»

Sel de chaux. — Ce sel s'obtient en saturant une dissolution de l'acide par 2 équivalents de carbonate de chaux. Le liquide limpide, ainsi obtenu, laisse déposer des cristaux de même forme que ceux du sel de baryte et du sel de strontiane. Ces cristaux sont des rhomboèdres de 69° 2'. Ils s'effleurissent rapidement et sont insolubles dans l'alcool.

La composition de ce sel répond à la formule

$$2CaO, PO^5, 12TuO^3 + 19HO.$$

Analyses.

I. 1gr,5333 de ce sel de chaux m'a donné à l'analyse 0gr,0506 de chaux, 0gr,1076 de phosphate de magnésie et 1gr,2588 d'acide tungstique. Par calcination, le sel a subi une perte de poids de 0gr,1656.

II. Pour 1gr,4201 du sel, j'ai trouvé 0gr,0497 de chaux et 0gr,09 de pyrophosphate de magnésie.

	Calculé.		Trouvé. I.	Trouvé. II.
$2CaO$.....	56	3,31	3,3	3,5
PO^5.......	71	4,20	4,5	4,1
$12TuO^3$...	1392	82,37	82,1	»
$19HO$.....	171	10,12	10,8	»
	1690	100,00	100,7	»

Sel de magnésie. — Une dissolution de l'acide, traitée par 2 équivalents de carbonate de magnésie, donne des cristaux peu efflorescents, ayant même forme que ceux des sels alcalinoterreux. Ce sont des cristaux uniaxes, négatifs,

d'une faible biréfringence. Le rhomboèdre fondamental est de 69° 11'.

La composition de ce sel est représentée par la formule

$$2MgO, PO^5, 12TuO^3 + 10HO.$$

Analyses.

I. 1gr,7205 de ce sel m'a donné à l'analyse les nombres suivants : 0gr,1675 de pyrophosphate de magnésie, qui me sert à calculer le poids de magnésie, 0gr,1127 du même sel qui me donne le poids d'acide phosphorique, 1gr,5037 d'acide tungstique et 0gr,0963 d'eau.

II. Pour 1gr,5396 du sel, j'ai trouvé pour les poids de pyrophosphate de magnésie les nombres 0gr,1025 et 0gr,108.

	Calculé.		Trouvé. I.	Trouvé. II.
$2MgO$.....	40	2,51	2,8	2,4
PO^5.......	71	4,46	4,2	4,5
$12TuO^3$...	1392	87,38	87,4	»
$10HO$.....	90	5,65	5,6	»
	1593	100,00	100,0	»

Sel de cadmium. — Ce sel se prépare en saturant l'acide par du carbonate de cadmium. Il se présente sous forme de cristaux rhomboédriques ayant l'aspect d'octaèdres. Ces cristaux, peu efflorescents, ont une composition qui correspond à la formule

$$2CdO, PO^5, 12TuO^3 + 13HO.$$

Analyses.

I. 1gr,2076 du sel m'a donné 0gr,0917 d'oxyde de cadmium, 0gr,08 de pyrophosphate de magnésie et 0gr,976 d'acide tungstique. La perte de poids par calcination est de 0gr,076.

II. 1gr,5382 de ce composé a donné 0gr,1292 de sulfure de cadmium et 0gr,1 de phosphate de magnésie.

	Calculé.		Trouvé. I.	II.
2 CdO.....	128	7,49	7,6	7,5
PO^5.......	71	4,16	4,3	4,2
12 TuO^3...	1392	81,5	80,8	»
13 HO.....	117	6,85	6,3	»
	1708	100,00	99,0	»

Sel de zinc. — Ce sel a été obtenu en saturant l'acide par 2 équivalents de carbonate de zinc. Par évaporation, la dissolution de ce sel fournit de petits cristaux rhomboédriques, qui s'effleurissent rapidement et ont pour formule

$$2\,ZnO, PO^5, 12\,TuO^3 + 7\,HO.$$

Analyses.

I. 1^{gr},3476 de ce sel m'a donné 0^{gr},0792 de sulfure de zinc anhydre, 0^{gr},0967 de pyrophosphate de magnésie, 1^{gr},1724 d'acide tungstique et 0^{gr},0565 d'eau par calcination.

II. 2^{gr},0437 du sel m'a donné 0^{gr},1299 de sulfure de zinc et 0^{gr},1434 de phosphate de magnésie.

	Calculé.		Trouvé. I.	II.
2 ZnO.....	81	5,04	4,9	5,3
PO^5.......	71	4,42	4,6	4,5
12 TuO^3...	1392	86,62	87	»
7 HO......	63	3,92	4,2	»
	1607	100,00	100,7	»

Sel de cuivre. — En saturant une dissolution étendue de l'acide par 2 équivalents de carbonate de cuivre, on obtient un liquide vert, qui, par évaporation dans le vide, donne de beaux cristaux verts. Ces cristaux s'effleurissent rapidement et deviennent opaques et blancs.

Redissous dans l'eau, ils s'hydratent en donnant une solution verte.

Ces cristaux, qui ont la forme d'octaèdres, appartiennent au système rhomboédrique. Le rhomboèdre fondamental a un angle de 69° 10'.

La composition de ce sel correspond à la formule

$$2\,CuO, PO^5, 12\,TuO^3 + 11\,HO.$$

Analyses.

I. $1^{gr},0593$ de ce sel m'a donné à l'analyse $0^{gr},0487$ de cuivre (par électrolyse), $0^{gr},0776$ de phosphate de magnésie et $0^{gr},9$ d'acide tungstique. La perte de poids par la chaleur est de $0^{gr},0656$.

II. Pour $2^{gr},1325$ du sel, j'ai trouvé $0^{gr},1087$ de cuivre et $0^{gr},1364$ de pyrophosphate de magnésie.

	Calculé.		Trouvé. I.	Trouvé. II.
2CuO.....	79,5	4,84	4,6	5,1
PO^5.......	71	4,33	4,7	4,1
12TuO^3...	1392	84,8	85	»
11HO.....	99	6,03	6,2	»
	1641,5	100,00	100,5	»

Sel de plomb. — Dans une dissolution étendue et bouillante de l'acide, je verse de l'acétate de plomb jusqu'à ce que le précipité blanc, formé d'abord, ne se dissolve plus à l'ébullition. Le liquide filtré laisse déposer par refroidissement un dépôt blanc, formé de fines aiguilles, d'un sel de plomb répondant à la formule

$$2\,PbO, PO^5, 12\,TuO^3 + 6\,HO.$$

Analyses.

I. L'analyse de $2^{gr},1307$ de matière m'a donné $0^{gr},3645$ de sulfate de plomb, $0^{gr},1396$ de pyrophosphate de magnésie et $1^{gr},71$ d'acide tungstique. Par la chaleur, la perte de poids correspondante est $0^{gr},0745$.

II. Pour $1^{gr},8643$ du sel, j'ai trouvé $0^{gr},3042$ de sulfate de plomb.

	Calculé.		Trouvé. I.	II.
2PbO.....	223	12,82	12,6	13
PO^5.......	71	4,08	4,2	»
$12TuO^3$...	1392	80	80,3	»
6HO......	54	3,1	3,5	»
	1740	100,00	100,6	»

Sel d'argent. — Si, à une dissolution de l'acide on mélange du carbonate d'argent, on voit se produire un précipité blanc, pulvérulent et non altérable à la lumière.

Le sel monoargentique ainsi préparé a une composition qui correspond à la formule

$$AgO, PO^5, 12TuO^3 + 8HO.$$

Pour séparer l'argent, j'ai mis le sel en suspension dans une dissolution bouillante de chlorure de sodium.

Une seule analyse portant sur $1^{gr},3592$ du sel m'a donné $0^{gr},116$ de chlorure d'argent, $0^{gr},0954$ de pyrophosphate de magnésie, $1^{gr},1498$ d'acide tungstique et $0^{gr},0612$ d'eau.

	Calculé.		Trouvé.
AgO..........	116	7,02	6,9
PO^5...........	71	4,3	4,5
$12TuO^3$.......	1392	84,31	84,6
8HO..........	72	4,37	4,5
	1651	100,00	100,5

Sel mercureux. — Ce sel se produit quand on ajoute un excès de nitrate mercureux à une dissolution de l'acide ou d'un sel de cette série. C'est un précipité jaunâtre qui se rassemble facilement. Il sert dans les analyses pour la séparation des bases des phosphotrimétatungstates solubles en raison de son insolubilité dans l'acide nitrique étendu.

J'ai déterminé dans ce sel le rapport de l'acide phosphorique à l'oxyde de mercure. Sa composition correspond à la formule

$$3 Hg^2O, PO^5, 12 TuO^3 + Aq.$$

Ce sel mercureux est le seul, parmi les phosphotrimétatungstates que j'ai obtenus, qui contienne 3 équivalents de base. Comme je l'ai déjà dit au commencement de cette étude, il m'a été impossible de préparer des phosphotrimétatungstates alcalins contenant 1 ou 3 équivalents de base. En essayant, par saturation de l'acide au moyen de la soude, d'obtenir des sels renfermant plus de 3 équivalents de soude, je n'ai préparé que des masses pâteuses qui, en se desséchant, donnent des dépôts vitreux dans lesquels il est impossible de reconnaître une trace de cristallisation.

Pour élucider la question de la basicité de l'acide phosphotrimétatungstique, j'ai déterminé les quantités de chaleur qui se dégagent quand à une dissolution de cet acide on ajoute des équivalents successifs de soude.

Comme pour l'acide phosphopentémétatungstique, je n'ai employé que la soude dans cette étude calorimétrique, les autres alcalis donnant, comme on l'a vu, des sels insolubles.

Étude calorimétrique de l'acide phosphotrimétatungstique.

A une dissolution contenant $\frac{1}{20}$ d'équivalent d'acide au litre, j'ai ajouté des quantités croissantes d'une dissolution de soude (1 équivalent $= 10^{\text{lit}}$). Les quantités de chaleur dégagées dans ces opérations successives sont résumées dans le Tableau suivant :

				Moyenne.
	cal	cal	cal	cal
1er équivalent...........	13,9	14,3	»	14,1
2e »	11,6	11,7	11,5	11,6
3e »	12,6	12,9	12,8	12,7
4e »	12,5	»	»	12,5
5e »	12,4	12,6	»	12,5
6e »	8,2	»	»	8,2
7e »	7,9	8	»	7,9
8e »	6,1	»	»	6,1
9e »	5,1	5,3	»	5,2
10e »	4,8	»	»	4,8

L'inspection de ces nombres donne lieu aux mêmes remarques que celles que j'ai déjà faites pour l'acide phosphopentémétatungstique. La courbe qui peut les représenter, après s'être abaissée du premier au deuxième équivalent, se relève ensuite, très peu pour le troisième, puis très rapidement pour les suivants. L'acide semble donc éprouver un commencement de décomposition quand on lui ajoute 3 équivalents de soude, et cette décomposition s'accentue rapidement si la proportion d'alcali devient plus forte.

Les liqueurs obtenues dans ces opérations sont acides vis-à-vis du méthylorange, jusqu'à la quatrième, qui est neutre. Cette neutralité nous indique que le liquide contient alors un mélange de métatungstate de soude et de phosphate monosodique. A partir de cette quatrième opération, les liqueurs qu'on obtient sont alcalines vis-à-vis du méthylorange.

En résumé, l'action de l'alcali sur l'acide phosphotrimétatungstique donne les mêmes résultats que pour l'acide phosphopentémétatungstique. L'acide commence à être détruit par le troisième équivalent de soude. La destruction est complète quand le liquide est constitué par un mélange de métatungstate de soude et de phosphate monosodique. Connaissant l'action de la soude sur le méta-

tungstate, il est facile de prévoir l'effet produit par une quantité encore plus grande d'alcali. Le liquide contiendra finalement un mélange de phosphate trisodique et de tungstate neutre de soude, fait qu'indique nettement la forme de la courbe dont j'ai parlé.

Pour compléter cette étude des acides phosphotungstiques, il me reste à voir si la méthode générale de préparation que j'ai employée peut me donner d'autres combinaisons analogues.

W. Gibbs décrit trois séries de composés dans lesquels le rapport de l'acide tungstique à l'acide phosphorique serait égal à 22, 18 et 14. Les acides de ces trois séries n'ayant pas été préparés, j'ai essayé de les obtenir par combinaison directe de l'acide métatungstique et de l'acide phosphorique.

Quand on soumet à une évaporation lente un mélange des deux acides précédents contenant 5 équivalents et demi d'acide tungstique pour 1 équivalent d'acide phosphorique, le liquide cristallise difficilement et laisse déposer de l'acide phosphohexamétatungstique. Les analyses qui suivent ne laissent aucun doute sur l'insuccès de ce mode de préparation.

	I.	II.		I.	II.
TuO^3.......	81	81,5	$\frac{TuO^3}{PO^5}$...	23,1	24,5
PO^5........	2,2	2,1			

Si, par le même procédé, on essaye d'obtenir un acide dans lequel le rapport de l'acide tungstique à l'acide phosphorique est égal à 18, on n'arrive qu'à préparer de l'acide phosphopentémétatungstique, ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

	I.	II.		I.	II.
TuO^3.......	78,6	76,9	$\frac{TuO^3}{PO^5}$...	19,2	20,6
PO^5........	2,5	2,3			

Les composés intermédiaires décrits par Gibbs provien-

nent-ils de combinaisons à équivalents égaux des acides déjà décrits? En soumettant à l'évaporation des mélanges de ces acides, j'ai obtenu des cristaux de chacun des deux acides mis en action. L'observation de ces cristaux en lumière polarisée prouve clairement ce fait.

Ces essais ont donc été complètement infructueux; il me semble que, jusqu'à nouvel ordre, on doit mettre en doute l'existence de ces acides intermédiaires. Je n'ai pas pu d'ailleurs élucider cette question difficile en étudiant au calorimètre les quantités de chaleur dégagées par les combinaisons de l'acide métatungstique et de l'acide phosphorique. Les recherches que j'ai faites dans cette voie m'ont donné des nombres qui sont de l'ordre des erreurs d'expérience et qui, par conséquent, ne peuvent jeter aucun jour sur la question.

Ces séries différentes de celles que j'ai étudiées ne sont d'ailleurs représentées que par quelques sels, et si l'on se rappelle les méthodes qui ont été suivies dans leur préparation, on est en droit de se demander si ces sels ne seraient pas des mélanges.

Je terminerai ici l'exposé des résultats que j'ai obtenus par la combinaison directe des acides phosphorique et métatungstique. Par leurs propriétés, les acides tungstique et métatungstique ne sont point comparables : le premier étant insoluble et donnant des sels facilement décomposés par les acides; le second, au contraire, étant très soluble et devant être considéré comme un acide fort. Au mérite qu'a eu Scheibler de découvrir les acides phosphotungstiques, il faut donc ajouter celui d'avoir entrevu leur constitution, et je crois avoir vérifié cette constitution par les résultats que je viens d'exposer.

La présence de l'acide métatungstique peut être constatée dans d'autres acides complexes, et, bien que leur étude sorte de mon sujet, j'ai essayé de mettre ce fait en évidence pour les composés arséniotungstiques.

Les mélanges d'acide métatungstique et d'acide arsénique cristallisent difficilement, mais l'action de l'acide métatungstique sur les arséniates donne des résultats très nets.

Par l'action de cet acide sur l'arséniate bibarytique, j'ai obtenu, en prenant les précautions que j'ai indiquées pour la préparation des phosphotungstates, des octaèdres réguliers, très brillants, d'un arséniotungstate de baryte dont la composition peut être représentée par la formule

$$2BaO, AsO^5, 16TuO^3 + Aq.$$

Le mode de préparation de cet arséniotungstate suffit pour faire admettre une analogie de constitution des acides phosphotungstiques et arséniotungstiques. L'hypothèse de Scheibler, vérifiée maintenant pour ces deux grandes classes de composés, semble donc être d'une grande généralité.

CONCLUSIONS.

En combinant directement l'acide métatungstique avec l'acide phosphorique et avec les phosphates, j'ai préparé des acides phosphotungstiques et des phosphotungstates; j'ai montré, par conséquent, le rôle que joue l'acide métatungstique dans ces composés complexes.

I. La suite de ces recherches m'a amené à reprendre l'étude de l'acide métatungstique; j'ai vérifié que seule la méthode de Scheibler donnait du métatungstate de baryte et qu'il fallait rejeter celle qui est indiquée par Zettnow.

J'ai décrit accessoirement une combinaison de métatungstate de baryte et de nitrate de baryte analogue à celle qui a été décrite par Marignac pour les sels correspondants d'ammoniaque.

Avant d'examiner l'action de l'acide métatungstique sur

les phosphates, j'ai fait une étude calorimétrique de cet acide. Cette étude m'a conduit aux résultats suivants :

1° L'acide métatungstique doit être considéré comme un acide fort.

2° L'addition d'un excès de baryte à l'acide métatungstique donne du tungstate neutre de baryte. La formation de ce précipité cristallin m'a permis de titrer rapidement par la baryte une dissolution d'acide métatungstique.

En reprenant l'étude de l'acide métalutéotungstique, j'ai fait voir que l'action de l'acide phosphorique sur le bitungstate de soude donnait, non pas l'acide métalutéotungstique, mais des phosphotungstates de soude. J'ai constaté d'ailleurs la confusion qui avait été faite entre le bitungstate de soude et le paratungstate de soude, confusion que von Knorre avait déjà reconnue.

II. Les composés phosphotungstiques que j'ai préparés par la combinaison directe de l'acide métatungstique et de l'acide phosphorique peuvent être rangés dans les quatre séries suivantes :

1re *série*. — J'ai préparé l'acide phosphohexamétatungstique qui est le point de départ de cette série.

2e *série*. — J'ai obtenu l'acide phosphopentémétatungstique sous deux formes, qui sont deux hydrates du même acide. J'ai préparé une série de sels correspondant à cet acide, soit en le saturant par les bases, soit par l'action de l'acide métatungstique sur les phosphates. L'étude calorimétrique de l'acide phosphopentémétatungstique m'a permis d'en montrer la tribasicité et d'en étudier la destruction par un excès de soude.

3e *série*. — J'ai préparé l'acide phosphotétramétatungstique et montré qu'il se dédouble en se dissolvant dans l'eau. En préparant un sel de baryte correspondant, j'ai pu confirmer l'existence de cet acide, malgré son dédoublement.

4ᵉ *série*. — La méthode dont je me suis servi pour préparer les acides phosphotungstiques m'a permis de découvrir une nouvelle série de composés dont le point de départ est l'acide phosphotrimétatungstique.

Par la combinaison de cet acide avec les bases ou par celle de l'acide métatungstique avec les phosphates j'ai préparé un grand nombre de sels de cette série. Une étude calorimétrique de l'acide, faite au moyen de la soude, m'a permis d'en constater la tribasicité et de reconnaître sa destruction par un excès de base.

III. J'ai indiqué avec détails la marche à suivre et les précautions à prendre si l'on veut séparer l'acide tungstique et l'acide phosphorique. J'ai montré qu'on pouvait, à l'aide d'une liqueur titrée de baryte, vérifier la composition des acides phosphotungstiques. Une méthode analogue m'a permis de vérifier la composition des phosphotungstates alcalinoterreux que j'ai préparés.

RECHERCHES SUR LA PINITE ET L'INOSITE DEXTROGYRE (SENNITE, MATÉZITE ET MATÉZODAMBOSE);

Par M. MAQUENNE.

Découverte en 1856 par M. Berthelot dans certaines exsudations provenant du *Pinus lambertiana* de Californie, la pinite a été jusqu'à présent considérée à juste titre comme l'un des plus rares parmi les sucres végétaux. M. Berthelot lui-même n'a pu en réunir qu'une quantité fort restreinte, et l'illustre chimiste a dû se borner à quelques indications sommaires sur les principales pro-

priétés physiques et chimiques de ce corps intéressant et sur sa fonction d'alcool polyatomique (1).

A une époque plus récente, Tiemann et Haarmann ont signalé la présence de la pinite dans les eaux mères d'une cristallisation de coniférine, mais sans rien ajouter aux connaissances déjà acquises à la suite des travaux de M. Berthelot (2).

Par sa saveur et la faculté qu'elle possède de former des éthers avec les acides organiques, la pinite se rapproche des matières sucrées qui, toutes, possèdent la fonction de polyalcool ; elle s'en écarte par sa composition qui montre, comme dans la mannitane, un déficit d'oxygène par rapport au carbone ou à l'hydrogène. C'est pourquoi elle a été généralement placée dans la classe des alcools pentatomiques, à côté de la quercite, qui donne à l'analyse des résultats du même ordre et que l'on croyait être son isomère.

D'ailleurs, la pinite est infermentescible ; elle ne réduit pas la liqueur de Fehling, même après avoir subi l'action des acides, et possède un pouvoir rotatoire fortement dextrogyre.

Son point de fusion, d'après M. Berthelot, est situé au delà de 150°.

Ces caractères, qui établissent nettement l'individualité de la pinite, en tant qu'espèce chimique, ne suffisaient pas à la définir d'une manière assez précise pour permettre sa comparaison avec les sucres ultérieurement découverts et décrits sous différents noms par d'autres auteurs. C'est ce qui explique pourquoi cette substance a pu être retrouvée à plusieurs reprises dans diverses espèces végé-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLVI, p. 76, et t. LIV, p. 83.

(2) *Berichte*, t. VII, p. 609; 1874.

tales sans qu'on ait même songé à l'identité possible de ces produits.

Tout récemment, la préparation de la pinite a été reprise en grand, à l'aide de la résine du même *Pinus lambertiana,* et dès lors le commerce a pu en livrer aux laboratoires une quantité suffisante pour l'étude (¹).

L'analogie d'origine de ce corps et du produit découvert par M. Berthelot faisait pressentir leur identité; cependant, dès le début de ce travail, j'ai observé une discordance qui m'a fait provisoirement désigner la pinite commerciale par le symbole β : cette discordance porte sur la valeur du pouvoir rotatoire spécifique.

Examinée en solution aqueuse à 10 pour 100, dans un tube de 22^{cc}, la pinite commerciale brute a donné une déviation de $14°,16$, correspondant à un pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 64°,36$.

La même substance, purifiée par cristallisation dans l'alcool faible, a produit, encore dans un tube de 22^{cc} et pour une solution à 8 pour 100, une déviation de $11°,53$, d'où l'on tire $[\alpha]_D = 65°,51$.

Ces deux nombres sont assez voisins pour inspirer confiance relativement à l'homogénéité de la matière primitive; ils sont, du reste, d'accord avec les déterminations plus récentes de M. Ch. Combes et de M. A. Girard; mais ils diffèrent notablement du chiffre $[\alpha]_j = 58°,6$, donné autrefois par M. Berthelot, d'autant plus que, pour une même substance, $[\alpha]_j$ est ordinairement supérieur à $[\alpha]_D$.

Il ne m'a pas été possible de trouver la raison exacte de cette divergence; c'est d'ailleurs la seule que j'aie ren-

(¹) La matière que j'ai employée dans ces recherches a été fournie par la maison Poulenc, de Paris, et par la maison Schuchardt, de Görlitz; les deux échantillons ont été reconnus identiques, tant par leur aspect que par l'ensemble de leurs propriétés.

contrée : tous les autres caractères concordent aussi parfaitement que possible, et on peut admettre, je crois, en toute probabilité, que la pinite du commerce représente bien le produit original de M. Berthelot, à un degré de pureté plus prononcé.

Propriétés et composition de la pinite $C^7H^{14}O^6$.

Ainsi que M. Berthelot l'a indiqué dans son premier travail, la pinite cristallise difficilement de ses solutions aqueuses concentrées, sous la forme de mamelons durs et fort adhérents aux parois du cristallisoir. Très peu soluble dans l'alcool fort, elle se dépose assez vite de ses dissolutions sirupeuses quand on y ajoute un excès d'alcool absolu : elle forme alors des croûtes cristallines indistinctes qui, cependant, paraissent au microscope absolument homogènes.

Dans aucun cas on n'a vu se former de cristaux mesurables.

La pinite pure fond nettement à 186° (corrigé); on a trouvé le même chiffre pour toutes les parties d'une cristallisation fractionnée, obtenue en ajoutant peu à peu de l'alcool à une solution concentrée de pinite commerciale.

Un échantillon de la pinite originale, très obligeamment prêté par M. Berthelot, fondait à 185°, c'est-à-dire très sensiblement à la même température.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	gr
Matière (séchée à 110°)..............	0,3402
Eau	0,2229
Acide carbonique....................	0,5368

On déduit de là, pour 100,

Carbone..................	43,03
Hydrogène...............	7,28

Ces nombres indiquent, ainsi qu'on le savait du reste déjà, que la pinite n'appartient pas à la série des mannites ni à celle des hydrates de carbone; mais ils ne suffisent pas à établir sa véritable formule, car il existe plusieurs substances dont la composition se rapproche singulièrement de celle qui vient d'être trouvée : ce sont les homologues de la mannitane $C^n H^{2n} O^{n-1}$.

		Calculé pour		
	Trouvé.	$C^6H^{12}O^5$.	$C^7H^{14}O^6$.	$C^8H^{16}O^7$.
Carbone............	43,03	43,90	43,30	42,86
Hydrogène..........	7,28	7,32	7,21	7,14

Il semble cependant que la formule en C^6 doive être définitivement rejetée; les deux autres seules sont à peu près d'accord avec les résultats analytiques trouvés. Il est évident que c'est entre elles que nous avons à faire un choix, et je puis dire, avant d'aller plus loin, que l'étude des produits de dédoublement de la pinite oblige à choisir la formule en C^7 qui, parmi tous les sucres connus, ne correspond qu'à la bornésite de M. A. Girard.

On pouvait presque déduire ce résultat des nombres qui précèdent, en se rappelant que, dans l'analyse organique d'une matière pure, les doses de carbone trouvées sont d'ordinaire un peu inférieures à celles qu'indique la théorie.

Action des acides. — Les acides étendus n'agissent pas sur la pinite et ne produisent aucun effet comparable à l'interversion des saccharoses. A l'état concentré ils peuvent éthérifier la pinite : c'est ainsi que le mélange nitrique donne une masse visqueuse combustible et que l'anhydride acétique, en présence du chlorure de zinc, fournit un liquide sirupeux, insoluble dans l'eau, qui évidemment représente une acétine saturée. Mais aucun

de ces produits n'a pu être amené à cristallisation, et, comme ils ne présentaient aucune garantie extérieure de pureté, on n'a pas cru nécessaire d'en poursuivre l'étude davantage.

Leur production montre seulement l'existence de la fonction alcool chez la pinite, ce qui est conforme aux observations rapportées par M. Berthelot dans ses Mémoires déjà cités.

Action de l'acide azotique. — Chauffée au bain-marie avec de l'acide azotique pur (non fumant), dans une capsule ouverte, la pinite s'attaque peu à peu en dégageant des vapeurs rutilantes ; si l'on évapore la dissolution jusqu'à sec, on obtient un résidu blanc, amorphe, extrêmement soluble dans l'eau et qui se colore immédiatement au contact des alcalis : c'est, comme on le sait, l'une des réactions caractéristiques de l'inosite ordinaire.

En outre, si l'on chauffe légèrement ce résidu avec de l'alcool à 50° environ et un léger excès de carbonate de sodium, en solution concentrée, on voit par le refroidissement se déposer de la liqueur brune une foule de petits cristaux, à reflets verts, en tout semblables par leur aspect au rhodizonate de sodium. Ce corps est bien, du reste, un rhodizonate ; car, si on le décompose par l'acide chlorhydrique, on le transforme en tétraoxyquinone dont les cristaux lamelleux, à éclat d'iode et solubles en brun dans l'alcool, sont absolument caractéristiques.

Ces propriétés sont exactement celles de l'inosite $C^6H^{12}O^6$: la pinite est donc, comme cette dernière substance, un dérivé aromatique, renfermant un noyau d'hexahydrure de benzine, lié à quelque résidu d'alcool, méthylique si l'on adopte la formule en C^7, éthylique s'il convient de lui préférer la formule en C^8.

Comme, d'après toutes les probabilités, cette chaîne latérale doit être unie au groupe benzénique par l'inter-

médiaire d'un atome d'oxygène, formant ainsi une sorte d'éther mixte, il devait suffire, pour décider la question, de détacher ce groupe au moyen de l'acide iodhydrique et d'examiner les produits du dédoublement.

On va voir que cette réaction est particulièrement nette et absolument décisive.

Action de l'acide iodhydrique. — L'acide iodhydrique ordinaire, bouillant à 127°, attaque la pinite même au-dessous de 100°, sans qu'il se produise aucune carbonisation et sans qu'il y ait mise en liberté sensible d'iode. Il se dégage des vapeurs lourdes qui, par refroidissement, se condensent en un liquide incolore et plus lourd que l'eau. Ce liquide passe entièrement à la distillation de 43° à 44° et, par conséquent, constitue de l'iodure de méthyle pur.

Dans une première opération, qui a porté sur 5^{gr} de pinite, on a recueilli de cette manière $3^{gr},1$ d'iodure de méthyle; dans une autre, effectuée sur un poids double de matière, on en a obtenu $6^{gr},4$; ces nombres correspondent très sensiblement à la formule

$$C^7H^{14}O^6 + HI = C^6H^{12}O^6 + CH^3I,$$

qui exige 72 parties d'iodure de méthyle pour 100 de pinite employée.

La différence entre les chiffres trouvés et celui que donne le calcul tient évidemment à la difficulté qu'on éprouve à recueillir sans pertes un liquide aussi volatil que l'iodure de méthyle, car la décomposition paraît être complète et indépendante de toute réaction secondaire, au moins lorsqu'on fait usage d'acide iodhydrique non fumant.

Si, après le départ de l'iodure de méthyle, on évapore sur le bain-marie le liquide acide résidu, jusqu'à consistance sirupeuse, puis qu'on ajoute peu à peu, et en agitant, de l'alcool concentré, on voit apparaître une foule de

petits cristaux qui, après quelques lavages à l'alcool éthéré, sont presque absolument incolores.

Ce nouveau composé donne avec l'acide azotique les mêmes produits d'oxydation que la pinite primitive; il représente donc le noyau fondamental de cette substance, dans laquelle l'acide iodhydrique a remplacé la fonction d'éther par une fonction alcool.

Identique à l'inosite ordinaire par l'ensemble de ses propriétés chimiques, nous le désignerons dans ce qui va suivre sous le nom d'*inosite droite*, qui rappelle le sens de son pouvoir rotatoire spécifique.

Ajoutons que la pinite de M. Berthelot a donné avec l'acide iodhydrique la même réaction que la pinite commerciale, c'est-à-dire un dégagement d'iodure de méthyle et une cristallisation d'inosite droite.

Inosite droite, $C^6H^{12}O^6$.

L'inosite droite, préparée à l'état brut comme il vient d'être dit, est absolument pure après une seconde cristallisation dans l'alcool faible : elle forme alors de petits cristaux anhydres qui, au microscope, offrent l'aspect de tétraèdres irréguliers.

Par évaporation lente, à froid, ses dissolutions aqueuses déposent habituellement le même corps anhydre; cependant M. Tanret, dans son étude comparée des deux inosites actives, a réussi une fois à obtenir des cristaux prismatiques qui répondaient à la même formule

$$C^6H^{12}O^6 + 2H^2O$$

que l'inosite ordinaire, cristallisée à froid. Ces cristaux, ensemencés dans une solution aqueuse d'inosite droite, déterminent la production exclusive du même hydrate, qu'il est ainsi facile d'obtenir en grande quantité : très efflorescent, ce corps redevient anhydre après quelques instants de séjour dans l'étuve à la température de 100°.

L'isosite droite fond nettement à 247°-248° (corrigé), plus haut, par conséquent, que l'inosite du noyer ou des muscles (224°); par une chauffe lente, on la voit se ramollir dès 210°, mais sans que le point de fusion réel en soit altéré.

Le produit de dédoublement de la pinite de M. Berthelot fondait, à l'état brut, vers 245°, température qui peut être considérée comme identique à la précédente, surtout si l'on remarque que ces chiffres ont été observés sur des produits inégalement purs.

Pouvoir rotatoire. — Une dissolution renfermant 12^{gr} d'inosite droite dans 100^{cc} a donné, dans un tube de 22^{cc} de longueur, une déviation égale à 14°,30. On tire de là

$$[\alpha]_D = 65°,0,$$

nombre très voisin du pouvoir rotatoire de la pinite, malgré la différence de composition des deux produits.

On s'est assuré que la température au moment de la dissolution n'a pas d'influence sur la valeur de ce pouvoir rotatoire, ainsi qu'il arrive avec les différents glucoses, enfin qu'il ne se modifie pas lorsqu'on conserve les dissolutions.

Solubilité. — La solubilité de l'inosite droite dans l'eau est différente, suivant qu'on opère avec le produit anhydre ou avec l'hydrate à $2H^2O$. Pour l'évaluer avec exactitude en évitant toute sursaturation des liqueurs, on a enfermé dans un tube quelques centimètres cubes d'eau avec un excès d'inosite et l'on a soumis le tout à une agitation mécanique pendant environ deux heures.

Dans le cas de l'inosite anhydre, à la température de 11°, on a trouvé que $1^{gr},8329$ de dissolution, évaporés à l'étuve, laissent un résidu sec pesant $0^{gr},7399$. Il en résulte que, par rapport à 100 parties en poids de liquide, la solubilité est égale à 40,4, ou, ce qui revient au même,

que 1 partie d'inosite anhydre se dissout à 11° dans $1^p,5$ d'eau.

D'après les déterminations de M. Tanret, une partie du même corps hydraté se dissout dans $2^p,3$ d'eau vers 13°; la différence entre ce nombre et le précédent est, comme on le voit, assez notable et certainement en dehors des erreurs d'expérience.

L'inosite anhydre est donc plus soluble que l'inosite hydratée; en d'autres termes, une dissolution saturée d'inosite droite anhydre est sursaturée par rapport à l'hydrate correspondant.

L'inosite droite est extrêmement peu soluble dans l'alcool, même à chaud, et tout à fait insoluble dans l'éther; il en résulte que ses dissolutions aqueuses sont aisément précipitées par l'alcool, de même que pour l'inosite ordinaire.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	gr
Matière	0,3072
Eau	0,1825
Acide carbonique	0,4503

On tire de là, en centièmes,

Carbone	39,98
Hydrogène	6,60

Ces nombres expriment la composition d'un hydrate de carbone isomérique des glucoses : la formule $C^6H^{12}O^6$ exige en effet 40,00 de carbone et 6,67 d'hydrogène; seulement, pour établir en toute sécurité cette isomérie, il fallait de plus déterminer le poids moléculaire de l'inosite droite. J'ai eu recours, pour cela, à l'excellente méthode cryoscopique de M. Raoult qui, à cause de la grande solubilité du produit, est dans ce cas d'une application particulièrement sûre.

Poids moléculaire. — I. 2^{gr} d'inosite droite anhydre,

dissous dans 20^{cc} d'eau, ont fourni une liqueur qui s'est congelée à $-1°,09$. On en déduit, d'après la formule connue

$$M = \frac{19,2 \times 10}{1,09} = 176.$$

II. La dissolution précédente, additionnée de 10^{cc} d'eau, a montré un abaissement du point de congélation égal à $-0°,72$. Le liquide renfermant alors 2^{gr} d'inosite pour 30^{cc} d'eau, on a

$$M = \frac{19,2 \times 200}{30 \times 0,72} = 178.$$

Ces deux résultats, très concordants et fort voisins du nombre 180, qui exprime le poids moléculaire des glucoses, montrent que l'inosite droite répond bien à la même formule $C^6H^{12}O^6$ que l'inosite ordinaire.

Il résulte de là que la pinite elle-même renferme 7 atomes de carbone et qu'on doit l'écrire $C^7H^{14}O^6$; ce corps est donc un isomère de la bornésite de M. A. Girard, dédoublable comme celle-ci par l'acide iodhydrique, en 1 molécule d'iodure de méthyle et 1 molécule d'un sucre $C^6H^{12}O^6$.

Action de l'acide azotique. — L'acide azotique donne avec ce produit la réaction de Scherer aussi nettement qu'avec l'inosite des muscles ou des feuilles de noyer; la réaction est également due à la production d'oxyquinones colorées, et il m'a été facile de reproduire avec l'inosite droite les rhodizonates de sodium et de baryum, ainsi que la tétraoxyquinone que j'ai obtenus autrefois dans l'étude de l'inosite ordinaire (1). Enfin je dois dire que la même réaction a été essayée avec succès sur l'inosite dérivée de la pinite originale de M. Berthelot, ce qui achève d'établir l'identité de ce corps avec celui que j'ai employé.

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XII, p. 80.

Action de l'acide iodhydrique. — Maintenue pendant trois heures à 160°-170° avec un excès d'acide iodhydrique fumant et un peu de phosphore rouge, l'inosite droite subit les mêmes transformations que l'inosite ordinaire. Le liquide acide, séparé par décantation des particules goudronneuses qui surnagent exhale une odeur caractéristique de phénol; en outre, si on l'additionne, d'abord de potasse et d'iode, puis d'acide chlorhydrique, on le voit déposer un corps cristallin, brun, qui se décolore en grande partie par cristallisation dans le chloroforme ou l'alcool : il forme alors des aiguilles brillantes, un peu jaunâtres, qui fondent vers 159° et se changent en acide picrique quand on les traite par l'acide azotique fumant.

Ce corps est donc le même triiodophénol que j'ai obtenu déjà par réduction de l'inosite inactive.

Il suit de là que l'inosite droite est, comme l'inosite ordinaire, un dérivé de l'hexahydrure de benzine et qu'elle doit également remplir la fonction d'alcool hexatomique. C'est ce qu'il a été facile de vérifier par l'étude de ses éthers.

Hexacétylinosite droite, $C^6H^6(C^2H^3O^2)^6$. — L'inosite droite s'éthérifie rapidement par ébullition avec l'anhydride acétique, en présence d'un fragment de chlorure de zinc. Si l'on ajoute de l'eau au produit de la réaction, on voit se précipiter une masse visqueuse, qui est entièrement soluble dans l'alcool. Ce produit, lavé avec soin pour éloigner toute trace d'acide acétique libre, durcit peu à peu et devient alors friable, mais sans jamais montrer d'indices de cristallisation. Très fusible, il se ramollit même à la chaleur de la main; comme toutes les acétines dérivées des mannites, il est sensiblement volatil aux températures élevées; enfin il brûle à l'air avec une belle flamme blanche, sans laisser de résidu.

A 100° et en présence d'alcool, l'acide chlorhydrique saponifie rapidement cet éther : il se dégage des vapeurs

d'acétate d'éthyle et l'inosite primitive se trouve régénérée à peu près quantitativement et avec toutes ses propriétés caractéristiques. Les alcalis, en solution alcoolique, produisent une réaction du même ordre.

Pouvoir rotatoire. — Une solution d'hexacétylinosite dans l'alcool, renfermant $6^{gr},2$ pour 100 de produit actif, a donné dans un tube de 22^{cc} une rotation de $1°,33$. On en déduit

$$[\alpha]_D = 9°,75.$$

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	gr
Matière........................	0,3273
Eau............................	0,1723
Acide carbonique...............	0,5996

Dosage du carbone acétique.

On a évalué le carbone appartenant à l'acide acétique en saponifiant l'éther par l'hydrate de baryte, en tube scellé, à 100°. Après une heure et demie de chauffe, la décomposition est complète; il ne reste plus alors qu'à éliminer l'excès de base par l'acide carbonique, à l'ébullition, et à précipiter l'acétate de baryum qui reste dissous par l'acide sulfurique.

On a ainsi obtenu, avec $0^{gr},250$ de matière,

Sulfate de baryum..............	$0^{gr},4035$

correspondant à $0^{gr},08312$ de carbone acétique.

En résumé, l'éther acétique de l'inosite droite renferme :

	Trouvé.	Calculé.
Carbone total.........	49,96	50,00
Carbone acétique......	33,25	33,33
Hydrogène.............	5,85	5,55

ce qui confirme absolument la formule indiquée plus haut.

Hexabenzoylinosite droite $C^6H^6(C^7H^5O^2)^6$. — On obtient ce composé en chauffant, pendant quelques minutes, un mélange d'inosite droite et de chlorure de benzoyle avec quelques paillettes de zinc en tournure. Lorsque la matière est dissoute, on décompose l'excès de chlorure par l'eau alcoolisée, on recueille l'éther produit sur un filtre, on le lave à l'alcool froid et on le fait cristalliser à deux reprises différentes par dissolution dans l'alcool amylique bouillant.

L'hexabenzoylinosite droite se présente sous la forme de petites aiguilles prismatiques brillantes, à peu près insolubles à froid dans les dissolvants usuels, peu solubles dans l'alcool bouillant, assez solubles à chaud dans l'alcool amylique.

Ce corps fond nettement à 253° (corrigé).

Les alcalis ne le saponifient que très lentement, même à 100°, et en présence d'alcool, ce qui tient sans doute à son peu de solubilité. L'inosite devenue libre s'altère alors et donne naissance à une substance amorphe, insoluble dans l'eau, qui rend impossible un dosage exact de l'acide benzoïque combiné. Néanmoins la combustion donne des résultats qui établissent nettement la véritable nature de ce produit.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	gr
Matière	0,3048
Eau	0,1285
Acide carbonique	0,7967

ce qui donne, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé.
Carbone	71,29	71,64
Hydrogène	4,68	4,48

Toutes les propriétés de l'inosite droite qui ont été reconnues et signalées plus haut se retrouvent dans l'inosite

ordinaire, aux constantes physiques près; il existe donc une profonde analogie de constitution entre ces deux substances, qui paraissent avoir entre elles les mêmes rapports que ceux que l'on connaît entre l'acide tartrique inactif (mésotartrique) et l'acide tartrique ordinaire.

Partant de cette idée, j'ai eu, pendant quelque temps, l'espoir, en appliquant aux inosites la méthode de M. Jungfleisch, de réussir à transformer, par la chaleur, l'un ou l'autre de ces deux corps en son isomère : jusqu'à présent tous les essais que j'ai tentés dans cette voie ont échoué.

L'inosite droite s'altère et brunit quand on la chauffe en vase clos à 200° ou 250°, seule ou avec une petite quantité d'eau, sans que la partie non décomposée présente la moindre modification dans son pouvoir rotatoire.

Les acides et les alcalis agissent plus rapidement et à une température moins élevée, mais encore dans ce cas la portion non altérée de l'inosite conserve son pouvoir rotatoire initial.

On ne saurait donc encore affirmer que l'isomérie des inosites est seulement de l'ordre de celle qui produit l'activité ou la neutralité optique dans les acides tartriques ou leurs analogues.

IDENTITÉ DE LA PINITE, DE LA SENNITE ET DE LA MATÉZITE.

Décrite d'abord par Dragendorff et Kubly [1], sous le nom de *cathartomannite* et avec la formule singulière $C^{21}H^{44}O^{19}$, la sennite, ou sucre de séné, a été étudiée surtout par Seidel (Thèses de Dorpat).

Cet auteur, qui considère la sennite comme un isomère de la quercite et de la pinite, assigne à cette substance le point de fusion 185°-186° et le pouvoir rotatoire $[\alpha]_D = 65°,22$; il reconnaît qu'elle donne la réaction co-

---

(1) *Zeitschrift für Chemie;* 1866.

lorée de Scherer quand on l'oxyde par l'acide azotique, puis que l'on traite le résidu par l'ammoniaque et un chlorure alcalino-terreux; enfin il signale, avec l'acide acétique et l'acide azotique, la production d'éthers amorphes dans lesquels il admet l'existence de 5 molécules d'acide.

Ces caractères sont exactement ceux de la pinite ; seuls, l'action de l'acide iodhydrique, et par conséquent le dédoublement de la sennite en inosite droite et iodure de méthyle, ont échappé à Seidel. Nous pouvons donc considérer cette substance comme identique à la pinite de M. Berthelot.

D'autre part, la décomposition de la pinite par l'acide iodhydrique est absolument semblable à celle qui a été observée en 1873 par M. A. Girard, sur les sucres qu'il a réussi à extraire de différentes lianes à caoutchoucs ([1]). Parmi ces sucres, deux étaient encore imparfaitement connus à l'époque où j'ai entrepris ce travail : ce sont la *bornésite* et la *matézite*. M. Ch. Combes, ayant eu à sa disposition une petite quantité de matézite, a reconnu qu'elle est identique en tous points à la substance étudiée par moi ([2]).

Cette identité s'étend naturellement à l'inosite droite comparée au *matézodambose*, d'où il résulte que ce dernier corps est un isomère du *dambose* (inosite inactive) et non un polymère, ainsi que le supposaient alors la plupart des auteurs.

M. A. Girard lui-même, presque simultanément, est arrivé aux mêmes conclusions que M. Ch. Combes ([3]) : il n'y a donc aucun doute à avoir sur ce point. D'ailleurs,

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVII, p. 995.
([2]) *Ibid.*, t. CX, p. 46.
([3]) *Ibid.*, t. CX, p. 84.

le Tableau suivant, qui résume les données numériques acquises aujourd'hui sur les corps dont nous venons de parler, nous paraît plus démonstratif, à ce sujet, que toute discussion :

	Pinite. Maquenne.	Sennite. Seidel.	Matézite. Ch. Combes.	Matézite. A. Girard.
Fusion..........	186°	185°-186°	187°	181°
Pouvoir rotatoire.	65°,51	65°,22	66°	64°,7-65°,2

	Inosite droite. Maquenne.	Matézodambose. Ch. Combes.	Matézodambose. A. Girard.
Fusion............	247°-248°	246°	235° (?)
Pouvoir rotatoire...	65°,0	67°,6	64°,7-65°,4

CONCLUSIONS.

En résumé, nos recherches établissent que la pinite (sennite ou matézite) est un éther monométhylé de la forme $C^6H^6(OH)^5(OCH^3)$, isomère, par conséquent, de la bornésite de M. A. Girard, et dérivant comme elle d'un alcool hexatomique $C^6H^{12}O^6$.

Le noyau fondamental de ce corps n'est autre que la benzine, dont il représente un produit d'addition.

Le matézodambose doit donc être considéré comme une inosite active, dont les rapports avec l'inosite neutre déjà connue sont vraisemblablement du même ordre que ceux qui ont été signalés par M. Pasteur entre l'acide tartrique inactif et l'acide tartrique ordinaire.

Ces résultats, ainsi que les faits observés par MM. Ch. Combes et A. Girard, nous semblent constituer une simplification importante dans l'étude et la nomenclature des sucres non réducteurs isomériques des glucoses.

TENSIONS DES VAPEURS;

Par M. Ch. ANTOINE.

Pour exprimer la tension H des vapeurs saturées, en fonction de la température t, M. Dupré a proposé la relation

$$\log H = A - \frac{B}{t + 273} - c \log(t + 273).$$

Dans diverses Notes [1] présentées à l'Académie des Sciences, j'ai cherché à établir qu'une fonction telle que

$$(1) \qquad \log H = A - \frac{B}{t + c}$$

permettait de calculer plus facilement les tensions des vapeurs.

Le but de cette nouvelle Note est de modifier quelques coefficients que j'ai d'abord proposés et d'indiquer dans quelle limite la relation (1) rend compte des faits d'expériences.

Je rappelle, d'une manière sommaire, les considérations qui conduisent à poser cette formule.

Dans sa Thermodynamique, M. J. Bertrand a établi que les tensions des vapeurs à saturation sont données par la formule générale

$$(2) \qquad H = G \left(\frac{T - \lambda}{T}\right)^{\alpha},$$

dans laquelle les températures sont comptées à partir de -273, et G, α, λ sont des coefficients numériques qui dépendent de la nature des vapeurs.

---

[1] Voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 2e semestre de 1888, p. 681, 778, 836.

Différentiant la relation (1), on a

$$(3) \qquad \frac{dH}{dt} = G\alpha\lambda\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{\alpha-1} \times \frac{1}{T^2}$$

d'où

$$(4) \qquad \frac{H}{\frac{dH}{dt}} = \frac{T^2 - \lambda T}{\alpha\lambda};$$

en posant, pour abréger,

$$y = \frac{H}{\frac{dH}{dt}}$$

on a la parabole

$$y = \frac{T^2 - \lambda T}{\alpha\lambda}.$$

L'expérience indique que, pour une même vapeur, on peut adopter pour α et λ des valeurs qui varient dans des limites très étendues.

Pour la vapeur d'eau, par exemple, on peut dans la relation (2) passer de $\alpha = 43$ à $\alpha = 100$.

De là une infinité de paraboles qui donnent les valeurs de y.

On peut se demander si, en comptant les températures θ à partir d'un zéro spécial à chaque vapeur, c'est-à-dire en posant

$$\theta = t + C \qquad (\text{d'où } d\theta = dt),$$

il n'existerait pas une parabole telle que

$$y = M\theta^2$$

qui résumerait d'une manière satisfaisante les données de l'expérience.

On aurait alors

$$\frac{dH}{H} = \frac{d\theta}{M\theta^2}.$$

Intégrant,

$$\log \text{nép.}\, H = -\frac{1}{M\theta} + \text{const.}$$

En passant des logarithmes népériens aux logarithmes ordinaires, on arrive à une relation telle que

$$(5) \qquad \log H = A - \frac{B}{t + c}.$$

Si l'on se donne la tension H, la température t qui lui correspond sera

$$(6) \qquad t = \frac{B}{A - \log H} - c.$$

Pour la vapeur d'eau, par exemple, la relation (5) donne

$$(7) \qquad \log H = 7{,}9210 - \frac{1638}{t + 225}.$$

Avec cette relation, on peut calculer :

Soit les tensions H', qui correspondent aux températures t.

Soit les températures t', qui correspondent aux tensions H.

Ce qui donne les résultats ci après :

t.	t'.	H.	H'.
0	0,7	4,6	4,4
10	10,5	9,2	8,9
20	20,2	17,4	17,2
30	30,1	31,6	31,4
40	40,0	54,9	54,9
50	50,0	92,0	92,2
60	60,0	149	149
70	70,0	233	234
80	80,0	355	355
90	90,0	525	526
100	100,0	760	760
110	110,0	1075	1075

t.	t'.	H.	H'.
120	120,0	1491	1490
130	130,1	2030	2026
140	140,1	2718	2712
150	150,1	3581	3573
160	160,1	4652	4639
170	170,1	5962	5946
180	180,1	7546	7527
190	190,1	9443	9420
200	200,1	11689	11666
210	210,1	14325	14307
220	220,0	17390	17382
230	230,0	20926	20942

Pour les faibles tensions, une erreur d'un millimètre de mercure dans l'observation des tensions se traduit par de grandes variations dans le calcul des températures.

Ainsi pour	$H = 3^{mm}$	le calcul donne	$t = -4,9$
»	$H' = 4^{mm}$	»	$t' = -0,9$
»	$H'' = 5^{mm}$	»	$t'' = +1,8$
»	$H''' = 6^{mm}$	»	$t''' = 4,3$

Pour les vapeurs autres que la vapeur d'eau, je me bornerai au calcul des températures qui correspondent aux tensions qui ont été observées par Regnault.

En raison de l'influence qu'une erreur de quelques millimètres de mercure dans l'évaluation des faibles tensions peut exercer sur les températures correspondantes, je ne calculerai pas les températures qui se rapportent à des tensions inférieures à 20^{mm}.

Les Tableaux ci-après indiquent les températures qu'il faut donner aux diverses vapeurs qui, dans les expériences de Regnault, correspondent aux températures t. Pour ne pas trop étendre le cadre de cette Note, je n'ai pas cru devoir y transcrire les valeurs de ces tensions.

I. Acide carbonique......... $\log H = 7,7196 - \frac{927,4}{t + 282}$

II. Chlorure de phosphore.... $\log H = 7,1677 - \frac{1358}{t + 243}$

III. Chlorure de silicium...... $\log H = 6,8955 - \frac{1160}{t + 232}$

IV. Éther iodhydrique........ $\log H = 6,6562 - \frac{1089}{t + 216}$

V. Éther méthylique....... . $\log H = 7,1733 - \frac{1006}{t + 258}$

VI. Éther méthylchlorhydrique $\log H = 7,7003 - \frac{1274}{t + 288}$

VII. Protoxyde d'azote........ $\log H = 13,8960 - \frac{9458}{t + 1000}$

t.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
—25....	—24,8	»	—24,9	»	—25,0	—25,0	—25,0
—20....	—20,0	»	—20,0	»	—20,0	—20,0	—20,0
—15....	—15,1	»	—15,1	»	—15,0	—15,0	—15,0
—10....	—10,2	»	—10,1	»	—10,0	—10,0	—10,0
— 5....	— 5,1	»	— 5,1	»	— 5,0	— 5,0	— 5,0
0....	— 0,1	0	0,1	0,4	0,0	0,0	0,0
5....	5,0	4,9	4,9	5,2	5,0	5,0	4,9
10....	10,0	10,1	9,9	10,1	10,0	10,0	10,0
15....	15,1	15,0	14,9	15,0	15,0	15,0	15,0
20....	20,1	19,9	20,0	20,0	20,0	20,1	20,0
25....	25,2	24,9	25,0	24,9	25,0	25,0	25,0
30....	30,2	29,9	30,1	29,9	29,9	30,0	30,0
35....	35,2	35,0	35,1	34,9	»	34,9	35,0
40....	40,2	40,0	40,1	39,9	»	»	40,0
45....	44,9	45,0	45,1	44,9	»	»	»
50....	»	50,0	50,1	49,9	»	»	»
55....	»	55,0	55,1	54,9	»	»	»
60....	»	60,0	60,0	59,9	»	»	»
65....	»	65,0	64,9	»	»	»	»

VIII. Ammoniaque .... $\log H = 7,6659 - \frac{1070}{t + 257}$

IX. Acide sulfhydrique .... $\log H = 7,1599 - \frac{839,6}{t + 259}$

X. Acide sulfureux .... $\log H = 7,1999 - \frac{967,4}{t + 234}$

XI. Chlorure de bore .... $\log H = 6,5672 - \frac{896,4}{t + 225}$

XII. Chlorure de cyanogène ...... $\log H = 8,4960 - \frac{1923}{t + 330}$

XIII. Éther chlorhydrique .... $\log H = 7,0543 - \frac{1071}{t + 244}$

XIV. Éther sulfurique .... $\log H = 7,1667 - \frac{1187}{t + 242}$

t.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.	XIV.
0......	0,0	— 0,4	0,0	— 0,1	— 1,2	0,1	0,2
5	5,1	4,7	5,0	4,9	3,3	5,1	5,1
10......	10,1	9,9	10,0	9,9	9,6	10,1	10,1
15......	15,2	14,9	15,0	14,9	14,8	15,1	15,0
20......	20,2	20,0	20,0	19,9	19,9	20,1	20,1
25......	25,2	25,1	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
30......	30,1	30,1	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
35......	35,1	35,2	35,0	35,1	35,0	35,0	35,0
40......	40,0	40,2	40,0	40,1	40,0	40,0	40,0
45......	45,0	44,9	45,0	45,2	45,0	45,0	45,1
50......	50,0	50,1	50,0	50,2	49,9	50,0	50,0
55......	55,0	55,1	55,0	55,2	54,9	55,0	55,1
60......	59,9	60,0	60,1	60,2	59,9	60,0	60,0
65......	64,9	64,9	65,1	65,2	64,9	65,0	65,0
70......	69,9	69,7	»	70,1	70,0	70,0	70,0
80......	79,8	»	»	80,0	»	80,0	80,0
90......	89,9	»	»	»	»	90,0	90,0
100......	100,0	»	»	»	»	100,0	99,9
110......	»	»	»	»	»	»	109,9

XV. Acétone .... $\log H = 7,0214 - \frac{1144}{t + 220}$

XVI. Alcool méthylique.......... $\log H = 7,7728 - \frac{1418}{t + 223}$

XVII. Alcool vinique............. $\log H = 7,7463 - \frac{1382}{t + 206}$

XVIII. Chloroforme............... $\log H = 6,8745 - \frac{1103}{t + 216}$

XIX. Chlorure de carbone........ $\log H = 6,8496 - \frac{1197}{t + 225}$

XX. Éther bromhydrique........ $\log H = 7,0044 - \frac{1143}{t + 239}$

XXI. Sulfure de carbone......... $\log H = 6,9123 - \frac{1146}{t + 238}$

t.	XV.	XVI.	XVII.	XVIII.	XIX.	XX.	XXI.
0......	»	0,5	»	0,3	0,5	0,1	0,5
10......	»	10,5	10,6	10,4	9,6	9,8	10,0
20......	20,0	20,4	20,6	20,2	19,8	19,8	20,1
30......	30,0	30,2	30,2	30,2	29,9	29,8	30,1
40......	40,1	40,2	39,9	40,0	40,0	39,8	40,1
50......	49,8	50,2	49,7	50,0	50,0	49,8	50,0
60......	59,9	60,0	59,7	59,9	60,1	59,8	60,0
70......	69,9	70,0	69,7	70,0	70,1	69,9	69,9
80......	79,9	79,9	79,7	80,0	80,1	80,1	80,0
90......	90,0	89,9	89,9	90,1	90,1	90,1	90,0
100......	100,0	99,9	100,0	100,1	100,0	100,2	100,0
110......	110,1	109,9	110,1	110,1	109,9	110,3	110,0
120......	120,1	119,9	120,2	120,2	119,9	120,3	120,1
130......	130,1	130,0	130,2	130,2	129,8	130,3	130,1
140......	140,0	140,1	140,2	140,2	139,9	140,2	140,1
150......	»	150,0	150,0	150,1	150,0	»	150,0
160......	»	»	»	»	160,1	»	»

XXII. Benzine.................... $\log H = 6,7687 - \frac{1127}{t + 210}$

XXIII. Mercure.................... $\log H = 8,1315 - \frac{3471}{t + 304}$

XXIV. Soufre..................... $\log H = 7,0313 - \frac{2451}{t + 142}$

t.	XXII.	*t*.	XXIII.	*t*.	XXIV.
0....	0,6	220....	222,6	390....	391,3
10....	10,8	240....	241,5	400....	400,6
20....	20,6	260....	261,2	410....	410,7
30....	30,3	280....	280,3	420....	420,5
40....	40,0	300....	299,9	430....	430,3
50....	49,8	320....	319,6	440....	440,1
60....	59,7	340....	339,7	450....	450,2
70....	69,6	350....	349,7	460....	460,1
80....	79,7	360....	359,7	470....	470,1
90....	89,7	370....	369,8	480....	480,1
100....	99,9	380....	379,9	490....	490,1
110....	110,0	390....	389,9	500....	500,0
120....	120,1	400....	400,1	510....	510,1
130....	130,2	410....	410,1	520....	520,1
140....	140,3	420....	420,1	530....	530,1
150....	150,2	430....	430,1	540....	540,1
160....	160,1	440....	440,1	550....	550,1
170....	170,0	450....	450,2	560....	560,0
180....	179,6	460....	460,2	570....	569,9
		470....	470,2		
		480....	480,2		
		490....	490,1		
		500....	500,0		
		510....	509,8		
		520....	519,6		

SUR LES CHLORURES D'ACIDES BIBASIQUES;

PAR M. VICTOR AUGER.

INTRODUCTION.

Les acides saturés des séries grasse ou aromatique sont susceptibles de donner, sous l'influence du perchlorure de phosphore, avec départ d'acide chlorhydrique, des chlorures dans lesquels les oxhydryles sont remplacés chacun par un atome de chlore.

Les chlorures d'acides, en général, sont une source de réactions nombreuses et intéressantes; une quantité innombrable de dérivés ont été obtenus, soit par enlèvement du chlore au moyen d'un métal et doublement de la molécule, soit par remplacement du chlore par un atome d'hydrogène, un reste alcoolique, alcoylé, cyané, amidé, benzénique, etc. Aussi, les chlorures d'acides monobasiques, surtout en ce qui concerne les premiers membres de la série aliphatique, ont-ils été étudiés avec beaucoup de soin, et très complètement.

Par contre, l'étude des chlorures d'acides bibasiques est infiniment moins avancée; pour cinquante acides bibasiques gras connus, il n'y a que quatre chlorures qui aient été décrits, et encore cette description se borne-t-elle, pour trois de ceux-ci, à l'indication du point d'ébullition.

On peut donc considérer, à deux ou trois exceptions près, l'étude des chlorures d'acides bibasiques comme entièrement à faire; les seuls chlorures qui aient été soumis à quelques réactions sont celui de succinyle dans la série

grasse, et celui de phtalyle dans la série aromatique. Ce dernier surtout a déjà servi de base à des travaux d'une importance considérable et exercé la sagacité des savants au sujet de sa composition. En effet, la formule primitivement adoptée était symétrique, $C^6H^4 \begin{cases} CO\,Cl \\ CO\,Cl \end{cases}$, tandis que toutes ses réactions conduisent, à deux ou trois exceptions près, à la formule dissymétrique : $C^6H^4 \begin{cases} C{=}Cl^2 \\ \quad\;\; \rangle O \\ C{=}O \end{cases}$.

Le second chlorure étudié, le chlorure de succinyle, n'a, de son côté, donné que des résultats en désaccord avec la formule adoptée *a priori* : $C^2H^4 \begin{cases} CO\,Cl \\ CO\,Cl \end{cases}$, et cette discordance cesse si l'on veut le considérer comme l'analogue du chlorure de phtalyle, c'est-à-dire le regarder comme dissymétrique : $C^2H^4 \begin{cases} C{=}Cl^2 \\ \quad\;\; \rangle O \\ C{=}O \end{cases}$.

L'origine et le but de ce travail ont été tout d'abord d'étudier plus complètement le chlorure de succinyle, et de montrer par de nouvelles réactions qu'il fallait nécessairement adopter la formule dissymétrique.

Cette tâche une fois menée à bonne fin, il devenait absolument nécessaire d'étudier d'autres chlorures d'acides bibasiques, puisque les deux seuls qui avaient été étudiés faisaient exception à la règle de substitution régulière d'un hydroxyle par un atome de chlore se fixant à l'endroit même occupé par cet hydroxyle.

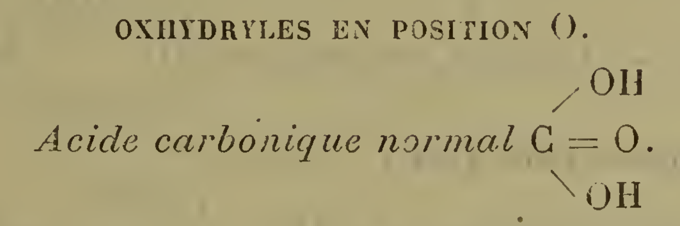
Il ne fallait pas songer à les étudier tous : le travail aurait été trop long et trop ingrat ; mais je devais prendre, si possible, des chlorures d'acide pouvant servir de types et donner la clef des réactions des autres chlorures.

J'ai donc cherché à diviser les acides bibasiques en fa-

milles naturelles, et j'ai choisi comme caractéristique la position mutuelle de leurs deux carboxyles. On sait, en effet, que l'influence ou le retentissement d'une fonction sur une autre dépend de la place occupée par les deux fonctions; aussi les acides possédant deux carboxyles séparés par le même nombre d'atomes de carbone ont-ils non seulement une grande ressemblance au point de vue des propriétés chimiques, mais cette analogie se poursuit-elle dans les propriétés physiques qui les rapprochent d'une façon incontestable.

Voici, en résumé, quels sont ces familles et leurs principaux caractères.

OXHYDRYLES EN POSITION O.



Acide carbonique normal $C \begin{matrix} \diagup OH \\ = O. \\ \diagdown OH \end{matrix}$

Cet acide ne peut pas être considéré comme bibasique au même titre que les autres : il forme un terme à part comme l'acide formique dans la série des acides monobasiques, et n'a pas été pris en considération dans cette étude.

OXHYDRYLES EN POSITION α.

Acide oxalique $\begin{cases} COOH \\ \mid \\ COOH \end{cases}.$

On ne connaît ni anhydride ni chlorure complet de cet acide. Il est d'ailleurs seul représentant de cette famille, puisque ses deux atomes de carbone ne peuvent admettre de reste alcoylé, étant déjà saturés par l'oxygène et par eux-mêmes.

OXHYDRYLES EN POSITION β.

Acide malonique $CH^2\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$.

La famille de l'acide malonique comprend tous ses dérivés mono- et bialcoylés dans lesquels la substitution est faite forcément sur le même atome de carbone; les membres qu'elle comprend possèdent des propriétés presque identiques; ils ne donnent pas d'anhydrides, et perdent sous l'action de la chaleur une molécule d'acide carbonique. Les propriétés physiques varient peu.

Exemples. — L'acide malonique $CH^2\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ fond à 132° et se décompose vers 140°.

L'acide cétylmalonique $C^{17}H^{34}\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ fond à 120° et se décompose vers 150°.

L'acide benzylmalonique $C^6H^5-CH^2-CH\begin{matrix} \diagup COOH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$ fond à 117° et se décompose à 180°.

OXHYDRYLES EN POSITION γ.

Acide succinique $\left\{\begin{matrix} CH^2-COOH \\ | \\ CH^2-COOH \end{matrix}\right.$.

Cette famille comprend tous les dérivés alcoylés et phénylés de l'acide succinique et, de plus, l'acide orthophtalique et ses homologues par substitutions dans le noyau benzénique. Elle est caractérisée par l'existence d'un anhydride interne, fondant à une température bien moins élevée que l'acide et se produisant par la simple distillation de celui-ci, et par la tendance à donner des dérivés

dissymétriques par l'attaque de l'un des deux atomes d'oxygène, reliés par leurs deux valences à un seul atome de carbone (phtaléines, succinéines). Les propriétés physiques varient dans des limites assez étendues, mais permettent encore facilement une comparaison entre les différents membres de la famille.

Exemples. — L'acide succinique fond à 180° et bout à 230°.

Son anhydride fond à 120° et bout à 250°.

L'acide phtalique fond à 184° et bout en se décomposant totalement en anhydride.

Celui-ci fond à 128° et bout à 277°.

L'acide diméthylsuccinique symétrique fond à 189° et distille vers 200°, en donnant un anhydride. Ce dernier fond à 79° - 81°.

OXHYDRYLES EN POSITION δ.

Acide glutarique normal $\left\{ \begin{array}{l} CH^2\text{-}COOH \\ \vert \\ CH^2 \\ \vert \\ CH^2\text{-}COOH \end{array} \right.$.

Les acides de cette famille forment tous des anhydrides par distillation, mais bien moins facilement que ceux de la famille précédente.

Les membres présentent aussi une grande analogie dans les propriétés physiques.

Exemples. — L'acide glutarique fond à 97° et distille à 302°.

Il donne, par distillation, un anhydride fondant à 56° et bouillant à 282°.

L'acide β-méthylglutarique fond à 86° et donne, à la distillation, un anhydride fondant à 46° et bouillant à 282°.

L'acide β-éthylglutarique fond à 67°.

OXHYDRYLES EN POSITION η, ETC.

A partir de la position η, les groupes oxhydryles n'exercent plus d'influence appréciable l'un sur l'autre, de sorte qu'il paraît inutile de continuer plus loin la division en familles.

Aucun des acides de ces séries ne donne d'anhydride par distillation. On n'en connaît d'ailleurs ni anhydrides ni chlorures, et leur étude est assez incomplète.

Mes travaux ont porté sur l'étude des chlorures des acides formant les têtes de série, à l'exception de l'acide oxalique, dont je n'ai pu préparer le chlorure.

Je diviserai le sujet en deux parties :

1° Étude des chlorures d'acides dissymétriques, c'est-à-dire des chlorures de phtalyle de la succinyle, types de la famille dont les oxhydryles sont en position γ.

2° Étude des chlorures d'acides symétriques, c'est-à-dire des chlorures de malonyle et d'éthylmalonyle (position β), chlorure de glutaryle (position δ), chlorure de sébacyle (position θ).

Le travail que je vais exposer a été fait dans le laboratoire de M. Friedel et sous sa direction; je suis heureux de pouvoir lui exprimer ici toute ma reconnaissance, non seulement pour les excellents conseils qu'il m'a donnés, mais aussi pour ses bienveillants encouragements, qui m'ont donné l'idée de diriger mes efforts dans la carrière scientifique.

Je remercie aussi tout particulièrement mon ami M. Béhal, en collaboration duquel la partie de ce travail concernant le chlorure de malonyle a été exécutée.

ACIDES POSSÉDANT LES DEUX OXHYDRYLES EN POSITION γ.

Chlorure de phtalyle.

Le chlorure de phtalyle a été découvert par M. H. Müller (1), en faisant réagir l'acide phtalique ou son anhydride sur le perchlorure de phosphore.

Depuis ce temps, tous les chimistes qui ont eu à préparer ce chlorure l'ont obtenu en soumettant à l'ébullition, pendant quelques heures, l'anhydride phtalique avec un excès de perchlorure de phosphore. Aussi est-il fort étonnant de voir MM. Ad. Claus et R. Hoch (2) découvrir à nouveau que l'anhydride phtalique réagit avec le perchlorure de phosphore, et constater qu'après avoir chauffé le mélange pendant quatorze heures, à 170°, en tube scellé, on obtient, en chlorure d'acide, le poids de l'anhydride employé.

J'ai constaté, et avec moi tous ceux qui ont eu à préparer le chlorure de phtalyle, qu'après une ébullition de six à huit heures au réfrigérant ascendant, avec un excès de perchlorure de phosphore, la réaction est terminée et les rendements en chlorure dépassent toujours le poids de l'anhydride mis en œuvre : pour 500gr de celui-ci, on obtient en moyenne 550gr à 600gr de chlorure d'acide.

H. Müller (*loc. cit.*) ne fit que constater le retour du chlorure de phtalyle à l'acide primitif par décomposition avec l'eau ; le premier travail important sur ce sujet fut celui de MM. Kolbe et Wischin (3). Ces savants firent réagir le zinc et l'acide chlorhydrique aqueux sur le chlorure de phtalyle et obtinrent un corps bien cristallisé qui, à l'ana-

---

(1) H. Muller, *Zeitschrift Chem. Pharm.*, p. 257; 1863.
(2) Ad. Claus et R. Hoch, *Deutsch. chem. Gesells.*, t. XIX, p. 1187.
(3) Kolbe et Wischin, *Zeitschrift für Chemie*, 2e série, t. II, p. 315

lyse élémentaire, donne la formule brute d'une dialdéhyde phtalique $C^6H^4 \langle {COH \atop COH}$. Ils admirent que ce produit de réduction était, en effet, aldéhydique et sur la foi d'une expérience mal conduite, dans laquelle ils crurent avoir obtenu une combinaison de cette dialdéhyde et de bisulfite de potassium, ils lui donnèrent le nom d'*aldéhyde phtalique*.

A la même époque, Wischin ([1]) faisait réagir le chlorure de phtalyle sur le zinc éthyle et obtenait le composé $C^8H^4O^2(C^2H^5)^2$, qu'il considérait comme une dicétone $C^6H^4 \langle {CO\,C^2H^5 \atop CO\,C^2H^5}$. Il fit remarquer qu'il n'avait pu obtenir de combinaison bisulfitique de cette dicétone; mais cela n'était point étonnant, puisque, seules, les méthylacétones possèdent cette propriété.

Le premier composé qui fut reconnu dissymétrique fut la soi-disant aldéhyde phtalique. Hessert, qui, tout d'abord ([2]), crut aussi à une dialdéhyde, dut admettre plus tard, lorsqu'il eut pu constater son étonnante stabilité, et étudier les dérivés que ce composé fournit sous l'influence de l'acide iodhydrique et de la potasse, reconnut qu'il avait entre les mains une lactone, et il lui donna le nom de *phtalide* ([3]).

Un peu auparavant, MM. Friedel et Crafts, en faisant réagir la benzine et le chlorure d'aluminium sur le chlorure de phtalyle, obtinrent un composé $C^8H^4O^2(C^6H^5)^2$, auquel ils donnèrent le nom de *phtalophénone*. Ils lui attribuèrent la formule symétrique $C^6H^4 \langle {CO\,C^6H^5 \atop CO\,C^6H^5}$, d'après les idées alors admises sur la constitution du chlorure de

([1]) WISCHIN, *Annalen*, 143, p. 259.

([2]) HESSERT, *Deutsch. chem. Gesells.*, 10, p. 1445.

([3]) HESSERT, *Deutsch. chem. Gesells.*, 11, p. 237.

([4]) FRIEDEL et CRAFTS, *Comptes rendus des seances de l'Académie des Sciences*, 11 juin 1877.

phtalyle. Baeyer, qui faisait, à ce moment, l'étude des phtaléines, supposant que la phtalophénone pourrait bien être la substance mère de celles-ci, l'étudia au point de vue de sa constitution et constata tout d'abord qu'elle se dissolvait dans la potasse alcoolique bouillante, en donnant un oxyacide dont les sels étaient stables, mais qui, décomposés par un acide, perdaient immédiatement les éléments de l'eau pour redonner la phtalophénone primitive. Il constata de plus que, si l'on réduit la phtalophénone dans la solution alcaline par le zinc en poudre, on obtient un acide contenant un seul carboxyle, qui, par distillation sèche avec l'hydrate de baryum, donne du triphénylméthane (¹).

Les réactions observées étaient donc les suivantes :

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C=(C^6H^5)^2 \\ \rangle O \\ C=O \end{matrix}\right. + KOH = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C\begin{matrix}\diagup OH \\ =(C^6H^5)^2\end{matrix} \\ COOK \end{matrix}\right. ,$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup (C^6H^5)^2 \\ \diagdown OH\end{matrix} \\ COOK \end{matrix}\right. + 2H = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH=(C^6H^5)^2 \\ COOH \end{matrix}\right. + H^2O,$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH=(C^6H^5)^2 \\ COOH \end{matrix}\right. + Ba(OH)^2$$
$$= C^6H^5-CH=(C^6H^5)^2 + BaCO^3 + H^2O.$$

Baeyer put même passer directement de la phtalophénone à la phtaléine du phénol au moyen du dérivé binitré de celle-ci, qu'il réduisit, qu'il soumit ensuite à la diazotation, puis à l'ébullition à l'eau acidulée d'acide sulfurique, remplaçant ainsi deux atomes d'hydrogène par deux oxhydryles (²).

M. Friedel (³), se basant sur la formation de la phtalide

(¹) Baeyer, *Liebig's Ann.*, 202, p. 50.
(²) Baeyer, *Deutsch. chem. Gesells.*, 12, p. 642.
(³) Friedel, *Bull. Soc. chim.*, 32, p. 595.

et de la phtalophénone, proposa alors de donner au chlorure de phtalyle la formule dissymétrique $C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C{=}Cl^2 \\ \quad \rangle O \\ C{=}O \end{matrix} \right.$ qui rendait compte de l'obtention de ces composés, par une réaction normale.

Il donna en même temps une explication, que je reproduis plus loin, de la formation d'alcool phtalique (symétrique) obtenu en partant du chlorure de phtalyle (dissymétrique).

M. Friedel tenta aussi, à cette époque, d'obtenir des éthers phtaliques différents, en partant, soit du chlorure de phtalyle et de l'alcool, soit du phtalate d'argent et de l'iodure d'éthyle; comme il ne put trouver aucune différence entre les éthers éthyliques ainsi obtenus, il ne publia pas ces résultats.

Nous verrons que, plus tard, Græbe est arrivé à la même conclusion pour les éthers éthyliques et méthyliques de l'acide phtalique.

Comme dans les réactions au chlorure d'aluminium on a souvent remarqué des migrations moléculaires, on pouvait supposer que la formation de phtalophénone était due à un phénomène de ce genre; mais cette dernière fut préparée plus tard d'une façon directe par MM. Nölting et de Bechi (1) au moyen du mercure-phényle et du chlorure de phtalyle, d'après la réaction

$$2(C^6H^5)^2Hg + C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C{=}Cl^2 \\ \quad \rangle O \\ C{=}O \end{matrix} \right.$$

$$= C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C{=}(C^6H^5)^2 \\ \quad \rangle O \\ C{=}O \end{matrix} \right. + 2\,C^6H^5{-}Hg{-}Cl.$$

(1) Nölting et de Bechi, *Deutsch. chem. Gesells.*, 17, p. 385.

Je pourrais citer un bien plus grand nombre de faits, qui tous concordent en faveur de la formule dissymétrique; voyons s'il n'y a pas de faits douteux ou opposés à cette manière de voir.

Je n'en connais que trois; ce sont :

La formation d'un composé symétrique, l'alcool phtalique obtenu par réduction du chlorure de phtalyle par l'amalgame de sodium réagissant en solution acétique;

L'identité des éthers phtaliques, préparés soit au moyen du phtalate d'argent et d'un iodure alcoolique, soit au moyen du chlorure de phtalyle et d'un alcoolate;

Enfin l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de phtalyle, qui aurait donné de la phtalamide, symétrique.

Discutons ces faits un à un.

La formation d'alcool phtalique $C^6H^4\langle{}^{CH^2OH}_{CH^2OH}$ est, à mon avis, opposée à tort par quelques chimistes à la formule dissymétrique du chlorure de phtalyle; en effet, il me semble parfaitement admirable qu'il y ait eu tout d'abord formation de lactone, par réduction normale, puis que celle-ci, après rupture de sa chaîne anhydride, soit réduite par l'amalgame; la réaction aurait lieu alors d'après les formules

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C=Cl^2 \\ \\ C=O \end{matrix}\right\rangle O + 4H = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2 \\ \\ C=O \end{matrix}\right\rangle O + 2HCl,$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2 \\ \\ C=O \end{matrix}\right\rangle O + H^2O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2OH \\ COOH \end{matrix}\right.,$$

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2OH \\ COOH \end{matrix}\right. + 4H = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2OH \\ CH^2OH \end{matrix}\right. + H^2O,$$

ou, comme M. Friedel admet, plus simplement,

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2 \\ \\ C=O \end{matrix}\right\rangle O + H^4 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH^2OH \\ CH^2OH \end{matrix}\right..$$

Il n'y a rien d'invraisemblable à la réduction directe du groupe carboxyle.

Ce fait, qui n'existe pas dans les corps de la série grasse, a, au contraire été constaté pour l'acide benzoïque qui, traité à l'amalgame de sodium en solution acide ou alcaline, donne de la benzaldéhyde puis de l'alcool benzylique.

La question de l'isomérie des éthers phtaliques est très délicate; nous avons sur ce sujet un travail de Græbe (1), et voici ce qu'il a constaté :

Avec les éthers méthyliques obtenus, soit par le chlorure, soit par l'acide, on ne constate aucunes différences ou, du moins, elles sont à peine sensibles.

Voici d'ailleurs les résultats :

		Densité.	Point d'ébullition.
Éther méthylique......	Avec le chlorure de phtalyle à 13°,5 et le méthylate de sodium....................	1,2022	le même 280°
	Avec le phtalate d'argent et l'iodure de méthyle.	1,2101	
Éther éthylique.......	Avec le chlorure de phtalyle et l'éthylate de sodium....	»	le même 294°
	Avec le phtalate d'argent et l'iodure d'éthyle..........	»	

Mais, en employant le chlorure de tétrachlorophtalyle, M. Graebe a trouvé des différences très sensibles entre les deux éthers éthyliques.

Ainsi l'éther préparé avec le tétrachlorophtalate d'argent fond à 60°; celui qui est préparé avec le chlorure de tétrachlorophtalyle fond à 124°.

Il y a peut-être là une migration des éthers phtaliques dissymétriques, qui seraient instables, pendant que ceux

(1) GRAEBE, *Deutsch. chem., Gesell*; 16, p. 860.

de l'acide tétrachloré pourraient exister sous les deux formes.

Il reste encore à discuter un fait absolument opposé à la dissymétrie du chlorure : c'est le suivant.

En faisant réagir l'ammoniaque sèche sur le chlorure de phtalyle, M. Kuhara (¹) aurait obtenu quantitativement de la phtalimide ; avec l'ammoniaque aqueuse, il n'aurait pu isoler que de l'acide phtalamique, excepté dans un cas unique, où il aurait obtenu un produit fondant à 196° et de formule $C^8H^4O^2AzH$.

Comme les résultats que j'ai obtenus en répétant ces expériences sont totalement différents de ceux de ce chimiste, je résumerai ici son travail.

« En traitant le chlorure de phtalyle par l'ammoniaque aqueuse, on obtient une solution claire ; si l'on ajoute à celle-ci de l'acide chlorhydrique, il se produit un très volumineux précipité, qui a été redissous en chauffant la liqueur. Celle-ci donne, par refroidissement, une masse enchevêtrée de fines aiguilles, pendant que l'eau mère, évaporée, cristallise en donnant de l'acide phtalique.

» Les cristaux aciculaires, dissous dans l'alcool bouillant, ont donné, par refroidissement, de superbes cristaux rhomboédriques répondant à la formule de la phtalimide ; ils fondent à 192°, puis subliment en flocons blancs ; leur solution ne précipite pas le nitrate d'argent ; ils sont décomposés par les acides en donnant de l'acide phtalique.

» L'eau mère, dont on a retiré les cristaux, est évaporée et donne alors de nouveau des aiguilles.

» Si, au lieu de précipiter par l'acide chlorhydrique la solution de chlorure de phtalyle dans l'ammoniaque, on l'évapore au bain-marie, il se dépose de l'acide phtala-

---

(¹) KUHARA, *Americ. chem. Journ.*, 3, p. 26.

mique absolument identique à celui qui a été décrit par Marignac ([1]).

» La solution contient en même temps du phtalamate d'ammoniaque; ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, ne fournit que de l'acide phtalique.

» Toutes les expériences faites en vue de préparer une seconde fois les cristaux fondant à 192° ont échoué, et M. Kuhara n'a obtenu, par la suite, que du phtalamate d'ammoniaque.

» En faisant réagir le gaz ammoniac sur le chlorure de phtalyle, on observe un vif dégagement de chaleur; la masse blanche, épuisée au moyen de l'eau froide, a donné de la phtalimide en quantité presque théorique. » M. Kuhara conclut de ces expériences, que, si le chlorure de phtalyle est réellement dissymétrique, l'amide ou l'imide d'abord formé s'est spontanément transformé en produit symétrique.

J'ai répété les expériences de M. Kuhara, dans l'intention de voir s'il ne serait pas possible d'isoler les produits dissymétriques qui pourraient se former dans cette réaction, et j'ai pu constater qu'en opérant à froid on obtient toute autre chose que de la phtalimide ou de l'acide phtalamique. Il est vrai que, si les produits de la réaction sont chauffés à 140° environ, ils se transforment en phtalimide, et que, si on les soumet à une longue ébullition en solution aqueuse, ils donnent d'abord du phtalamate, puis du phtalate acide d'ammoniaque.

J'ai expérimenté successivement l'ammoniaque aqueuse et l'ammoniaque sèche, et voici les résultats obtenus.

([1]) Marignac, *Liebig's Ann.*, 42, p. 219. Le prétendu acide phtalamique de Marignac était en réalité du phtalamate d'ammoniaque.

ACTION DE L'AMMONIAQUE AQUEUSE SUR LE CHLORURE DE PHTALYLE.

$$\textit{Phtalamide dissymétrique}\quad C^6H^4\begin{cases} C\begin{cases}AzH^2\\AzH^2\\ \diagdown O\end{cases} \\ \diagdown C=O \end{cases}$$

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte du chlorure de phtalyle dans un grand excès d'ammoniaque aqueuse, il se produit une vive réaction : le chlorure d'acide se dissout presque instantanément et l'on obtient une liqueur parfaitement limpide; on la met dans des vases plats, dans le vide, sur l'acide sulfurique concentré. On obtient ainsi, après dessiccation complète, une masse composée de longues aiguilles enchevêtrées et souillées par du chlorure d'aluminium. On traite le tout par l'alcool à 99°, qui laisse le sel ammoniac à l'état insoluble; on filtre et on laisse évaporer de nouveau, à froid et dans le vide. On obtient ainsi un corps très soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool chaud, d'où il cristallise, par refroidissement de la solution, en longs prismes transparents.

La réaction du corps est légèrement acide. Lorsqu'on le chauffe pour en prendre le point de fusion, il commence à fondre vers 90°, puis il perd de l'ammoniaque et se solidifie, bien qu'on élève la température. Il ne se liquéfie plus alors qu'à 228°, point de fusion de la phtalimide. Il s'est donc transformé en cette dernière par perte d'ammoniaque.

La solution aqueuse de ce corps, évaporée au bain-marie, puis reprise à l'eau plusieurs fois, donne des flocons blancs cristallins de phtalimide, et une solution renfermant beaucoup de phtalamate d'ammoniaque. Ce dernier sel finit, par une ébullition prolongée, par donner du phtalate acide d'ammoniaque.

Le dosage d'azote du corps obtenu a fourni

Substance..................	0,2475
Azote......................	37,5cc
H..........................	760
t........................	21°
Azote pour 100.............	17,20

	Calculé pour une amide phtalique $C^8H^4O^2(AzH^2)^2$.
Azote pour 100.............	17,07

La formule élémentaire du corps correspond, on le voit, exactement à celle de la phtalimide; mais il ne peut y avoir un seul instant de doute sur la non-identité des deux composés. En effet, la phtalamide est insoluble dans l'eau froide; elle cristallise en rhomboèdres microscopiques et se décompose vers 219°-220°, en fondant et en dégageant lentement de l'ammoniaque pour se transformer en phtalimide [1].

La seule formule qu'on puisse logiquement admettre pour le composé analysé est celle qui le fait dériver du chlorure de phtalyle dissymétrique, d'après la réaction

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C=Cl^2 \\ \diagup\;\diagdown \\ \quad O \\ \diagdown\;\diagup \\ C=O \end{matrix}\right. + 4AzH^3 = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C=(AzH^2)^2 \\ \diagup\;\diagdown \\ \quad O \\ \diagdown\;\diagup \\ C=O \end{matrix}\right. + 2AzH^4Cl.$$

On pourrait bien encore lui attribuer la formule

$$C^6H^4\left\langle\begin{matrix} C\equiv Az \\ COOAzH^4 \end{matrix}\right.,$$

qui en ferait le sel ammoniacal d'un nitrile-acide; mais cette formule est moins vraisemblable que la première et

[1] Bulow. *Liebig's Ann.*, 236, p. 188.

ne rend pas compte de l'acidité légère du produit, ni de son mode de formation ; je propose de le nommer

Phtalamide dissymétrique.

La solution aqueuse de phtalamide dissymétrique précipite le nitrate d'argent; on obtient ainsi, même dans des solutions assez étendues, de petites écailles blanches très brillantes, qui sont presque insolubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool, et qui ne s'altèrent pas à la lumière d'une façon sensible.

Un dosage d'argent a fourni les chiffres suivants :

	gr
Substance	0,4134
Ag Cl	0,2331
Ag Cl pour 100	56,38

	Calculé pour une imide phtalique argentique $C^8H^4H^2AzAg$.
Ag Cl pour 100	56,40

Il y a donc eu, dans la formation de ce sel, départ d'ammoniaque sous forme d'azotate, suivant la réaction

$$C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C=(AzH^2)^2 \\ \quad\rangle O \\ C=O \end{array}\right. + AzO^3Ag = C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C=Az\,Ag \\ \quad\rangle O \\ C=O \end{array}\right. + AzO^3AzH^4.$$

et ce sel représente ainsi le composé argentique d'une imide dissymétrique

$$\textit{Phtalimide dissymétrique}\ C^6H^4\left\langle\begin{array}{l} C=AzH \\ \quad\rangle O. \\ C=O \end{array}\right.$$

Pour obtenir l'imide libre correspondant au sel d'argent que je viens de décrire, j'ai décomposé directement la phtalamide dissymétrique par un acide; voici comment on opère :

On prépare une solution aqueuse étendue, contenant environ 6 à 8 pour 100 d'amide dissymétrique; on y ajoute à froid une quantité d'acide chlorhydrique calculée et susceptible d'enlever à l'amide une molécule d'ammoniaque : avec 16gr,4 d'amide, il faut une solution contenant 3gr,65 d'HCl.

Il se produit immédiatement un volumineux précipité blanc qui empâte presque complètement le liquide, malgré sa grande dilution; on essore le précipité à la trompe et on le lave à l'eau froide, ce qui est assez difficile, vu sa consistance caséeuse; on le fait cristalliser alors dans l'alcool à 95° bouillant, d'où il se sépare par refroidissement en longues et fines aiguilles blanches, presque en tout semblables à la phtalimide.

Une analyse d'azote a fourni les chiffres :

Substance employée	0gr,317
Azote	26cc
H	765
t	15
Azote pour 100	9,80

	Calculé pour une imide phtalique $C^8H^5O^2Az-H$.
Azote pour 100	9,52

La réaction de l'acide chlorhydrique sur la phtalamide dissymétrique a donc été la suivante :

$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup C=(AzH^2)^2 \\ \quad\quad O \\ \diagdown C=O\end{matrix} + HCl = C^6H^4\begin{matrix}\diagup C=AzH \\ \quad\quad O \\ \diagdown C=O\end{matrix} + AzH^4Cl.$$

Non seulement ce corps possède la même formule centésimale que la phtalamide, mais son aspect est le même; il est à peine soluble dans l'eau, même à chaud, comme la phtalimide, et possède aussi une franche réaction

acide; enfin, lorsqu'on le chauffe très lentement, il donne exactement le point de fusion de la phtalimide. Cet ensemble de caractères communs pourrait les faire confondre, à un examen superficiel; mais, qu'on chauffe brusquement l'imide dissymétrique à 145° environ, elle fond en donnant un liquide parfaitement limpide qui, au bout d'une demi-minute, sans dégagement de gaz ni de vapeurs, se solidifie complètement et ne fond plus qu'à 228°, point de fusion de la phtalamide symétrique.

Elle a donc subi une transformation moléculaire et passé de la forme dissymétrique instable à la forme symétrique stable de la phtalimide $C^6H^4 \langle {}^{CO}_{CO} \rangle AzH$.

Parmi les autres caractères qui peuvent servir à différencier ces deux imides, je citerai l'action de l'eau bouillante.

En chauffant à 100° pendant une ou deux minutes l'imide dissymétrique avec de l'eau, elle dissout et recristallise en aiguilles incolores; mais, si l'on prolonge la durée de l'ébullition jusqu'à cinq à dix minutes, le liquide ne cristallise plus par refroidissement; l'imide s'est transformée en phtalate acide d'ammonium, en passant d'abord par l'état d'acide phlalamique qui, lui aussi, est instable en solution aqueuse bouillante; il s'est donc passé les réactions suivantes :

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} C = AzH \\ \diagup \quad \diagdown \\ \quad\quad O \\ \diagdown \quad \diagup \\ C = O \end{matrix} \right. + H^2O = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO\,AzH^2 \\ CO\,OH \end{matrix} \right.$$

et

$$C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO\,AzH^2 \\ CO\,OH \end{matrix} \right. + H^2O = C^6H^4 \left\langle \begin{matrix} CO\,O\,AzH^4 \\ CO\,OH \end{matrix} \right. .$$

J'ai, de plus, observé que l'imide dissymétrique avait des propriétés acides plus marquées que la phtalimide ordinaire; elle décompose à froid le carbonate de baryum en

présence de l'eau, ce que l'imide symétrique ne fait pas ; rien dans sa formule cependant ne peut nous faire supposer que son hydrogène imidé soit plus facilement remplaçable que celui de la phtalimide ; mais, ici, je pense que les propriétés acides proviennent de ce que cette imide est toujours un peu décomposée par l'eau, même à froid, et que c'est la petite quantité d'acide phtalamique formé qui la fait paraître plus acide qu'elle n'est dans la réalité.

Imidoanhydride phtalique $C^8H^4O^2AzH, C^8H^4O^3$.

Je décris ici, sous ce nom, un produit obtenu dans le cours d'une préparation d'imide phtalique dissymétrique. Voici dans quelles circonstances la formation de ce composé a été observée.

J'avais précipité la phtalamide dissymétrique par un assez grand excès d'acide chlorhydrique ; le précipité avait ensuite été lavé insuffisamment, de sorte qu'il contenait encore des quantités appréciables d'acide chlorhydrique, lorsque je le soumis à la cristallisation en le dissolvant dans l'alcool bouillant. J'obtins ainsi, par refroidissement de la solution, de longues aiguilles incolores, transparentes, bien plus solubles dans l'eau que l'imide dissymétrique, et lui communiquant une forte réaction acide.

Un dosage d'azote m'a donné :

Substance employée	gr 0,3212
Azote Cc	12,5
H	760
t	13°
Azote pour 100	4,55

	Calculé pour molécules égales d'imide et d'anhydride phtalique $C^8H^4O^2AzH\ C^8H^4O^3$.
Azote pour 100	4,74

La décomposition de ce produit sous l'influence de la chaleur m'a donné une indication précieuse sur sa constitution probable : chauffé en tube à point de fusion vers 140°-150°, il se liquéfie complètement, puis se solidifie en partie, et reste ainsi semi-solide jusqu'à 130° environ, où il se prend en masse.

Si l'on chauffe alors pour liquéfier le tout, il faut élever la température jusqu'à 225°, ce qui est à très peu près le point de fusion de la phtalimide. En reprenant par l'eau la masse fondue, on constate qu'elle est composée de parties à peu près égales d'anhydride phtalique (qui a passé par l'action de l'eau à l'état d'acide phtalique) et de phtalimide. Le corps soumis à la fusion s'est donc scindé par l'action de la chaleur en une molécule d'imide dissymétrique, qui a passé immédiatement par migration moléculaire à l'état de ptalimide, et en anhydride phtalique, fondant à 228°.

Je pense que la formule qui exprime le mieux sa composition et sa propriété de se scinder ainsi par la chaleur serait

```
              AzH    O
          C//          \\C
        /   \___O___/      \
$C^6H^4$<                        >$C^6H^4$.
        \   /———O———\      /
          C              C
           \\O        O//
```

Il est facile de se faire une idée de la formation de ce produit par l'action de l'acide chlorhydrique en excès sur l'imide dissymétrique. Il a suffi à l'acide d'enlever une molécule d'ammoniaque sur deux molécules d'imide, avec fixation d'une molécule d'eau, qui porte son oxygène sur un atome de carbone, et son hydrogène sur un atome d'azote imidé, qui se sépare en donnant du chlorure d'ammonium :

$$2C^8H^4O^2AzH + HCl + H^2O$$
$$= C^8H^4O^2AzH, C^8H^4O^3 + AzH^4Cl.$$

En faisant réagir l'ammoniaque sèche sur le chlorure de phtalyle en solution benzénique, j'ai obtenu sensiblement les mêmes résultats qu'avec l'ammoniaque aqueuse. Il s'est formé une grande quantité d'amide phtalique dissymétrique.

Mais, en même temps que ce composé, il se forme aussi une petite quantité d'un corps, insoluble dans l'eau froide; cette partie s'est laissé à son tour séparer en deux produits, dont l'un est soluble dans l'eau bouillante et l'autre, qui est insoluble dans ces conditions, se laisse parfaitement cristalliser dans le toluène ou l'acide chlorhydrique concentré bouillant.

Je ne puis qu'indiquer ici la formation de ces composés; je ne les ai obtenus qu'en petite quantité, ce qui m'a empêché jusqu'ici de les étudier de plus près.

Chlorure de succinyle.

Le chlorure de succinyle a été découvert par Gerhardt et Chiozza [1], qui en étudièrent les principales propriétés.

La première réaction importante et qui aurait pu jeter un jour sur sa constitution fut faite par Wischin [2], au moyen du chlorure de succinyle et du zinc éthyle. Il obtint ainsi une substance qu'il nomma la *succinyldiéthyldiacétone*.

Il remarqua que cette diacétone ne donnait pas de combinaisons avec le bisulfite de sodium. Ceci ne pouvait pourtant rien prouver contre la formule diacétonique, puisque nous savons maintenant que les acétones méthylées seules donnent des combinaisons bisulfitiques. Plus tard, Saytzeff, dans un important travail sur la réduction du chlorure de succinyle, obtint un liquide bouil-

---

(1) Gerhardt et Chiozza, *Liebig's Ann.*, 87, p. 293.
(2) Wischin, *Liebig's Ann.*, 143, p. 249.

lant vers 205° et donnant à l'analyse la formule

$$C^4H^4O^2H^2,$$

qu'il crut être l'aldéhyde succinique.

Les principales raisons sur lesquelles se fondait Saytzeff pour donner cette formule étaient d'abord le mode de formation du produit, puis ses réactions principales, telles que la faculté de se combiner aux bisulfites, la facilité avec laquelle il réduit les solutions ammoniacales argentiques et surtout la propriété de donner, sous l'influence de l'eau de baryte, l'acide γ-oxybutyrique

$$C^2H^2\left\langle\begin{matrix}COH\\COH\end{matrix}\right. + H^2O = C^2H^2\left\langle\begin{matrix}CH^2OH\\COOH\end{matrix}\right. .$$

Les choses en restèrent là jusqu'en 1880, époque à laquelle on commença à connaître les lactones.

Bredt (1), dans un travail sur les lactones, avança l'opinion que la dialdéhyde succinique de Saytzeff pourrait bien n'être qu'une lactone analogue à la phtalide.

La même année, Saytzeff (2) reconnut qu'en effet l'aldéhyde succinique était bien la γ-butyrolactone; il en donna une preuve directe en chauffant l'acide γ-oxybutyrique au-dessus de 100° et en constatant qu'il donne, avec perte d'eau, la soi-disant aldéhyde qui, par conséquent, doit être formulée

$$C^2H^4\left\langle\begin{matrix}CH^2\\C=O\end{matrix}\right\rangle O .$$

En 1882, MM. Emmert et Friedrich (3), reprenant le travail de M. Wischin, n'eurent pas de peine à démontrer que

(1) Bredt, *Deutsche chem. Gesells.*, 13, p. 748.
(2) Saytzeff, *Deutsche chem. Gesells.*, 13, p. 1601.
(3) Emmert et Friedrich, *Deutsche chem. Gesells.*, 15, p. 1852.

la diacétone que celui-ci avait obtenue était la lactone γ-diéthylbutyrique.

Voici donc deux réactions, réduction du chlorure, action du zinc éthyle, qui sont tout à fait en discordance avec une formule symétrique.

Cependant jusqu'ici, soit par force de l'habitude, soit parce que l'on a trouvé que deux expériences ne suffisaient pas pour entraîner la conviction, on a gardé au chlorure de succinyle la formule symétrique.

Mon but a été de prouver, par des expériences analogues à celles qui ont déjà servi pour le chlorure de phtalyle, que la formule symétrique qu'on a donnée à celui-ci doit nécessairement, et pour les mêmes raisons, être appliquée au chlorure de succinyle.

ACTION DU CHLORURE DE SUCCINYLE SUR LE BENZÈNE EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Les conditions dans lesquelles doit s'effectuer cette réaction ont été assez longues à trouver; en me guidant sur les indications données pour la préparation de la benzophénone, c'est-à-dire en opérant vers 40°, je n'obtins aucun résultat.

A cette température, il se forme des résines jaunes, douées de propriétés acides, qui sont absolument impurifiables.

Cette tendance de l'acide succinique à former des résines a d'ailleurs été déjà constatée par M. Burcker [1] lorsqu'il prépara l'acide β-benzoylpropionique, en faisant réagir l'anhydride succinique sur le benzène et le chlorure d'aluminium.

C'est en opérant à froid, comme l'a fait M. Burcker, que j'ai obtenu les meilleurs résultats. Voici les conditions dans lesquelles il faut se placer :

---

(1) Burcker, *Bull. Soc. chim.*, p. 17; 1881.

On dissout le chlorure de succinyle dans dix fois son poids de benzène et l'on ajoute en quatre ou cinq portions une quantité de chlorure d'aluminium pulvérisé égale à une fois et demie à deux fois le poids du chlorure employé.

Il faut avoir soin de bien refroidir le mélange après chaque addition du chlorure d'aluminium, de façon que la température ne s'élève jamais au-dessus de 20° à 25°.

Pendant ces additions de chlorure, il ne se dégage que des quantités insignifiantes d'acide chlorhydrique, quantités qui ne sont nullement en rapport avec les deux molécules qui devraient se dégager. On laisse alors en contact pendant cinq heures environ, en ayant soin d'agiter fréquemment le mélange.

On verse alors le tout dans l'eau glacée et l'on décante la couche benzénique; on lave celle-ci par deux fois avec une solution de carbonate de sodium, afin d'enlever l'acide succinique qui aurait pu rester en solution dans le benzène, et surtout une petite quantité d'acide β-benzoylpropionique qui se forme toujours dans la réaction.

On lave la couche benzénique à l'eau, puis on la sèche au chlorure de calcium et l'on distille le benzène au bain-marie.

Le résidu se prend alors par refroidissement en une masse cristallisée jaune miel, qu'on dissout dans l'alcool bouillant.

Par refroidissement de l'alcool, il se dépose d'abord de belles aiguilles brillantes, puis plus tard des feuillets minces d'éclat nacré, d'aspect totalement différent des aiguilles. Il faut saisir le moment précis où, les aiguilles ayant cessé d'augmenter, les feuillets vont se déposer.

On décante alors vivement la solution, et, après avoir fait cristalliser séparément aiguilles et feuillets, on isole ainsi deux produits dont l'un fond à 90°, l'autre entre 148°-154°.

J'indiquerai plus tard un meilleur mode de séparation et de purification de ces produits. Je commencerai leur étude particulière, en prenant d'abord celui qui se forme en plus grande quantité.

Diphénylsuccinide ou lactone γ-diphényloxybutyrique

$$\begin{array}{l} CH^2-C=(C^6H^5)^2 \\ \quad | \qquad\quad > O \\ CH^2-C=O \end{array}.$$

Le corps cristallisé en feuillets donne à l'analyse la formule brute $C^4H^4O^3(C^6H^5)^2$.

	gr
Substance employée..........	0,3141
CO^2...........................	0,9242
H^2O...........................	0,1783
C pour 100....................	80,25
H pour 100....................	6,34

	Calculé pour la diphénylsuccinide.
C pour 100....................	80,67
H pour 100....................	5,90

Il fond à 90°, il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, très soluble à chaud et cristallisé en feuillets allongés très brillants. Il est insoluble à froid dans les alcalis et possède une réaction neutre.

La formule de constitution a été relativement facile à établir. En effet, d'après sa formule élémentaire, le composé obtenu devait être soit la diacétone symétrique

$$C^2H^4 \begin{cases} CO\,C^6H^5 \\ CO\,C^6H^5 \end{cases},$$

soit la lactone

$$C^2H^4 \begin{cases} C=(C^6H^5)^2 \\ \quad\; > O \\ C=O \end{cases}.$$

Dans le cas d'une diacétone, le traitement à la potasse bouillante devait rester sans effet ou donner des produits de décomposition; dans le second cas, plus probable, où j'aurais en main une lactone, l'alcali devait donner le sel d'un oxyacide, obtenu par hydratation de l'anhydride

$$C^6H^4\begin{cases} C = (C^6H^5)^2 \\ \quad > O \\ C = O \end{cases} + KOH = C^6H^4\begin{cases} C = (C^6H^5)^2 \\ \quad OH \\ COOK \end{cases}.$$

J'ai donc traité quelques grammes du composé fondant à 90° par un excès de potasse à 30 pour 100 environ, en chauffant au bain-marie.

Le produit se dissout au bout de quelques minutes; la solution diluée avec de l'eau est parfaitement claire, et, lorsqu'on la traite à froid par un léger excès d'acide chlorhydrique, elle laisse déposer des flocons blancs d'un corps qui prend bientôt l'aspect cristallin en se déposant au fond du vase. On filtre et on lave le précipité à l'eau froide, puis on le dissout dans l'alcool à 65° bouillant, dans lequel il est très soluble, et on laisse cristalliser. On obtient ainsi le corps suivant :

Acide γ-diphényloxybutyrique $C^6H^4\begin{cases} C = (C^6H^5)^2 \\ \quad OH \\ COOH \end{cases}.$

Il cristallise par refroidissement de sa solution alcoolique en petits feuillets minces qui peuvent atteindre 1^{cm} de large sur $0^{mm},5$ d'épaisseur, surtout s'ils se déposent par évaporation spontanée des solutions alcooliques.

Il fond vers 145° et se scinde alors en eau et lactone correspondante fondant à 90°.

L'analyse élémentaire a fourni les nombres

	gr
Substance employée........	0,2560
CO^2........................	0,7021
H^2O........................	0,1498
C pour 100..................	74,83
H pour 100..................	6,61

	Calculé pour l'acide diphényl γ-oxybutyrique $C^4H^6O^3(C^6H^5)^2$.
C pour 100..................	75,00
H pour 100..................	6,25

Cet acide donne des sels alcalins très solubles dans l'eau et assez facilement cristallisables; je n'ai préparé que le sel de baryum à l'état de pureté.

Pour obtenir ce dernier, on dissout l'acide dans un léger excès d'eau de baryte et l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans la solution pour enlever l'alcali en excès.

La solution filtrée et évaporée sur l'acide sulfurique laisse déposer des lamelles à éclat micacé réunies autour d'un centre. Ce sel est anhydre, car il donne à l'analyse :

Sel de baryum..............	0,5006
Sulfate de baryum...........	0,1775
Sulfate de baryum pour 100.	35,5

	Calculé pour $[C^4H^5O^3(C^6H^5)^2] = Ba$.
Sulfate de baryum pour 100..	35,71

Il est assez remarquable de voir cet oxyacide stable à l'état de liberté même à la température de 100°; en effet, si l'on considère les composés connus qui possèdent la même structure, on voit que l'acide γ-oxybutyrique est déjà décomposé partiellement à la température ordinaire en eau et lactone, et que l'acide diphénylcarbinolbenzoïque

$$C^6H^4 \begin{cases} C = (C^6H^5)^2 \\ \quad \diagdown OH \\ COOH \end{cases}$$

n'existe que dans ses sels et se décompose immédiatement au moment de sa mise en liberté, au moyen d'un acide, en eau et phtalophénone.

αβ *dibenzoyléthane* $\left\{ \begin{array}{l} CH^2-CO\,C^6H^5 \\ \mid \\ CH^2-CO\,C^6H^5 \end{array} \right.$.

Ce composé, obtenu par les cristallisations fractionnées décrites précédemment, est encore assez impur; on ne parvient à le purifier complètement qu'en profitant de son insolubilité dans la lessive de potasse bouillante. Après ce traitement, le liquide alcalin est dilué à l'eau; ce résidu, filtré et séché, est dissous dans le benzène bouillant, d'où il cristallise presque en totalité à froid en aiguilles légèrement jaunâtres, très transparentes et très réfringentes. Ce composé fond alors à 134°.

L'analyse élémentaire a donné

	gr
Substance employée	0,3200
CO^2	0,7325
H^2O	0,1762
C pour 100	80,33
H pour 100	6,12

	Calculé pour la succinophénone $C^4H^4O^2(C^6H^5)^2$.
C pour 100	80,67
H pour 100	5,88

C'est, on le voit, exactement la même formule élémentaire que celle de la lactone précédemment décrite.

La complète insolubilité de ce corps dans les alcalis, rendant la formule lactonique impossible, on est conduit à lui donner la formule symétrique d'une biacétone, formule qui est confirmée par la formation d'une dioxime.

Diacétoxime $\left\{ \begin{array}{l} CH^2-C \begin{array}{l} \diagup AzOH \\ \diagdown C^6H^5 \end{array} \\ | \\ CH^2-C \begin{array}{l} \diagup C^6H^5 \\ \diagdown AzOH \end{array} \end{array} \right.$

J'ai fait bouillir, pendant trois heures, en solution alcoolique au réfrigérant ascendant, un mélange de $2^{gr},38$ de biacétone avec $1^{gr},5$ de chlorhydrate d'hydroxylamine neutralisé préalablement par $1^{gr},1$ de carbonate de sodium desséché, le tout dissous dans environ 120^{gr} d'alcool à 95°. Au bout de trois heures, j'ai distillé la majeure partie de l'alcool, précipité le résidu par l'eau et lavé le précipité blanc formé. Après cristallisation dans l'alcool bouillant, j'ai obtenu des feuillets extrêmement minces à l'éclat argenté, qui m'ont donné à l'analyse

Substance employée	$0^{gr},2490$
Azote C	23,5
H	759
t	8°
Azote pour 100	11,38

	Calculé pour la dioxime $C^4H^4(C^6H^5)^2(AzOH)^2$.
Azote pour 100	11,24

La différence d'action de la potasse sur la biacétone et la lactone, offre un excellent moyen de séparer ces deux corps sans avoir recours aux cristallisations fractionnées, qui prennent toujours un temps considérable et font perdre beaucoup de produit. On traite immédiatement le résidu de la distillation du benzène par la lessive de potasse à 100° pendant une demi-heure, on dilue et l'on filtre.

La partie insoluble, qui est la diacétone, donne, après

deux cristallisations dans l'alcool ou le benzène, le point de fusion du produit pur.

La partie soluble est sursaturée par un acide. Le précipité filtré, lavé et séché, est chauffé dans un petit ballon au bain d'huile à 150° environ.

Lorsque le dégagement de vapeur d'eau produite par la formation de l'anhydride a cessé, on fait cristalliser celui-ci dans l'alcool.

La conclusion immédiate à tirer de ces expériences était que le chlorure de succinyle pouvait être considéré comme un mélange de deux chlorures, l'un symétrique, l'autre dissymétrique, ou bien que dans les conditions de la réaction il se comportait comme tel.

J'ai voulu voir, par conséquent, si, en changeant les conditions de l'expérience, je n'obtiendrais pas des quantités différentes des deux produits. J'ai donc fait une série d'expériences en faisant varier la quantité de chlorure d'aluminium employée, le temps de la réaction, la température à laquelle elle se passe et la qualité du chlorure de succinyle employé.

Ce dernier membre de phrase demande une explication : on a donné la température de 190° comme étant le point d'ébullition du chlorure de succinyle, mais ce n'est là qu'une moyenne. En fait, comme le chlorure de succinyle se décompose toujours un peu pendant la distillation, il est bien difficile d'indiquer exactement le point d'ébullition.

Lorsqu'on purifie le chlorure par distillation fractionnée, on obtient, après avoir éloigné les portions contenant presque exclusivement de l'oxychlorure de phosphore, des produits de tête bouillant vers 180°-185°, et qui contiennent beaucoup de chlorure de succinyle mélangé avec un peu d'oxychlorure. Puis, la majeure partie du produit pur passe de 188° à 192°, et si l'on continue la distillation, on obtient encore des portions assez faibles, il est vrai,

bouillant jusqu'à 195°-197° et contenant encore beaucoup de chlorure de succinyle, mélangé avec un peu d'anhydride.

Pour obtenir le chlorure dans le plus grand état de pureté possible, je l'ai distillé dans le vide; son point d'ébullition, pour la partie la plus pure, est de 116° sous 20^{mm}.

Afin de voir si les proportions de produit symétrique et dissymétrique varieraient dans les portions bouillant plus haut et plus bas que le chlorure pur, j'ai employé successivement :

1° Une partie bouillant à 115° sous 30^{mm};

2° Une partie bouillant à 116° sous 20^{mm};

3° Une partie bouillant à 120° sous 20^{mm}.

Je me suis aperçu tout d'abord qu'on pouvait faire varier la quantité de chlorure d'aluminium de une et demie à deux fois le poids du chlorure d'acide, sans que la réaction s'en ressente. En deçà et au delà de ces limites, les rendements totaux sont moins bons, mais on ne remarque pas la moindre variation dans les proportions relatives des produits obtenus.

Quant à l'action de la chaleur, elle est détestable et réduit à presque rien le rendement en produit cristallisé, sans ménager plus le produit symétrique que l'autre.

Voici les résultats que m'ont donnés les expériences, portant sur le temps d'une part et sur la portion du chlorure employé.

Dans ces expériences, le produit brut obtenu a été analysé sommairement de la façon suivante : tout ce qui a été dissous par le carbonate de sodium a été considéré comme acide β-benzoylpropionique, la partie soluble dans les alcalis comme lactone, et le résidu insoluble comme diacétone :

1° *Chlorure bouillant vers* 180°-185°, *contenant un peu d'oxychlorure de phosphore.*

Temps d'action, cinq heures.

50gr de chlorure ont donné :

	gr
Acide β-benzoylpropionique très impur..	5
Lactone	29
Biacétone	5

2° *Chlorure pur bouillant à* 190°-192°.

a. Temps d'action, une heure.

20gr de chlorure ont donné :

	gr
Acide β-benzoylpropionique pur	12
Lactone	8
Biacétone	1,10

b. Temps d'action, cinq heures.

20gr de chlorure fournissent :

	gr
Acide β-benzoylpropionique pur	2
Lactone	22
Biacétone	2,6

3° *Chlorure bouillant à* 195° *environ, contenant un peu d'anhydride succinique.*

Temps d'action, deux heures.

20gr de chlorure ont donné :

	gr
Acide β-benzoylpropionique pur	7
Lactone	8
Biacétone	0,9

Les conclusions que nous pouvons tirer de ces résultats sont les suivantes :

1° Le chlorure d'aluminium commence par ne faire sub-

stituer que 1 molécule de benzine à 1 atome de chlore; il faut au moins cinq heures d'action à froid pour que la substitution du second atome de chlore soit complète. Il est facile de voir comment le produit incomplètement substitué a donné de l'acide β-benzoylpropionique

$$C^2H^4 \begin{array}{l} \diagup CCl^2 \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} O \quad \text{donne} \quad C^2H^4 \begin{array}{l} \diagup C \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown C^6H^5 \end{array} \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} O$$

et celui-ci, décomposé par l'eau, donne

$$C^2H^4 \begin{array}{l} \diagup C \begin{array}{l} \diagup Cl \\ \diagdown C^6H^5 \end{array} \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{array} O + H^2O = C^2H^4 \begin{array}{l} \diagup CO\,C^6H^5 \\ \diagdown CO\,OH \end{array} + HCl.$$

2° Les proportions relatives de lactone et de biacétone formées sont à peu près constantes pour les différentes portions de chlorure d'acide employé. Le rapport est d'environ 1 de biacétone pour 10 de lactone; il semble être un peu plus fort pour les portions de chlorure bouillant bas, et plus faible pour celles qui bouillent au-dessus de 192°.

Ces résultats nous montrent une grande homogénéité dans le chlorure de succinyle employé, et rendent fort invraisemblable une séparation par distillation fractionnée de deux chlorures d'acide, dont l'un serait symétrique et l'autre dissymétrique, dans le cas où ils seraient réellement contenus dans le produit bouillant de 190° à 192°.

J'ai fait alors une série d'essais pour voir si, en variant le mode de préparation du chlorure de succinyle, les proportions de produit symétrique et dissymétrique varieraient; je ne donnerai que l'indication de ces essais, qui m'ont fourni soit des résultats nuls, soit un chlorure d'acide identique à celui que j'avais expérimenté.

Ont donné un chlorure identique au premier :

L'action du perchlorure de phosphore à froid sur l'acide succinique, l'oxychlorure de phosphore formé étant enlevé dans le vide en chauffant à 45°;

L'action du perchlorure de phosphore sur le sel de sodium de l'acide succinique, à froid, en présence d'éther sec pour permettre le contact plus intime des deux réagissants.

Ont donné un résultat négatif :

Le chlorure de soufre S^2Cl^2; il ne réagit pas sur l'acide libre; mis en contact à froid avec son sel de sodium, il donne beaucoup de chlorure de sodium, mais s'arrête à la production d'anhydride succinique

$$2S^2Cl^2 + 2C^4H^4O^4Na^2 = 2C^4H^4O^3 + 4NaCl + 3S + SO^2.$$

Le chlorure de thionyle $SOCl^2$ réagit sur l'acide succinique avec facilité, mais son action s'arrête encore à la production d'anhydride succinique, même si l'on fait bouillir longtemps le mélange au réfrigérant ascendant

$$SO^3Cl^2 + C^4H^4O^4H^2 = C^4H^4O^3 + SO^2 + 2HCl.$$

Le perchlorure d'antimoine Sb^2Cl^5 produit un échauffement considérable lorsqu'on le verse sur l'acide succinique pulvérisé. Il se produit une combinaison solide blanche que je ne suis pas parvenu à faire cristalliser, parce que je ne lui ai pas trouvé de solvant convenable.

J'ai donc dû abandonner l'idée de préparer à volonté l'un ou l'autre chlorure de succinyle.

La question qui se pose alors est celle-ci :

Le chlorure de succinyle est-il un mélange ou se comporte-t-il comme tel?

Il m'a semblé qu'en substituant aux deux atomes de chlore des groupes tous différents des noyaux phénylés, il y aurait soit production d'un composé unique, soit formation de produits symétrique et dissymétrique dans des

proportions différentes, dans le cas où le chlorure serait un produit homogène.

Dans le cas opposé où le chlorure serait un mélange, ces proportions devraient être toujours les mêmes, quelle que soit la nature des groupes que l'on substitue aux atomes de chlore.

L'action de l'ammoniaque sèche ou aqueuse, permettant de substituer deux groupes amides aux atomes de chlorure, était seule indiquée, puisqu'elle m'avait fourni d'excellents résultats avec le chlorure de phtalyle.

Voici comment j'ai opéré :

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE CHLORURE DE SUCCINYLE.

Lorsqu'on fait réagir l'ammoniaque sèche sur le chlorure en solution benzénique, le précipité blanc, d'abord formé, jaunit au bout de peu de temps, puis passe au brun pendant les traitements qu'on est forcé de lui faire subir, l'essorer, le sécher, etc., de sorte que lorsqu'on le traite avec de l'alcool à 99°, pour lui enlever le chlorhydrate d'ammoniaque, on obtient une solution brune dont il est à peu près impossible de tirer autre chose que des produits huileux noirâtres, d'aspect peu encourageant.

Le traitement du chlorure à l'ammoniaque aqueuse m'ayant, au contraire, donné des résultats très nets, je me suis attaché de préférence à l'étude de cette réaction, que je vais décrire avec quelques détails.

On verse goutte à goutte le chlorure d'acide au moyen d'un entonnoir à robinet dans un excès d'ammoniaque aqueuse placée dans un ballon bien refroidi par de l'eau ou de la glace.

Chaque goutte, en tombant, produit une petite explosion, surtout au commencement de l'expérience. On agite continuellement le liquide, et, lorsque tout le chlorure a été versé, on obtient une solution légèrement trouble, qui,

pendant une heure environ, laisse déposer une poudre blanche cristalline. Lorsque ce dépôt a cessé de se produire, on décante le liquide clair qu'on met à évaporer dans des assiettes plates, sur l'acide sulfurique, dans le vide.

Le dépôt blanc, filtré, lavé, séché, a été reconnu pour être de la succinamide; en effet, cristallisé dans l'eau bouillante, il donne les mêmes aiguilles aplaties, et, chauffé en tube capillaire, il perd de l'ammoniaque vers 200°, en noircissant et en se transformant alors en succinimide.

L'évaporation de la solution dans le vide se fait avec une grande lenteur; le produit reste toujours huileux, même lorsqu'il est complètement privé d'eau; on le traite d'abord par l'alcool à 95° chaud, qui laisse le sel ammoniacal non dissous; on filtre et on laisse de nouveau évaporer dans le vide sur l'acide sulfurique. On obtient cette fois un liquide visqueux qu'on dissout dans l'alcool à 99° ; la nouvelle solution obtenue est alors traitée par une quantité d'éther sec, suffisante pour produire un fort trouble dans la solution; on laisse déposer pendant une ou deux semaines, en vase clos, et l'on remarque, au bout de ce temps, qu'il s'est formé contre les parois du vase de petits grains cristallins arrondis, jaunâtres, qui sont mélangés à une poudre blanche très fine qui est déposée uniformément au fond.

On décante alors la liqueur éthéro-alcoolique, et l'on sépare les petits grains de la poudre blanche qui les souille, par un triage à la main.

Ce triage doit être fait en plaçant le produit sous une couche d'éther, ou mieux, de benzine, parce qu'il est tellement hygroscopique qu'il s'altérerait complètement à l'air, pendant cette opération un peu longue.

La poudre blanche est en grande partie formée de sel ammoniac.

Les grains jaunâtres donnent à l'analyse :

Substance employée	$0^{gr},2250$
CO^2	0,3432
H^2O	0,1317
C pour 100	41,60
H pour 100	6,51

	Calculé pour une amide succinique $C^4H^4O^2(AzH^2)^2$.
C pour 100	41,37
H pour 100	6,89

Un dosage d'azote a donné :

Substance	$0^{gr},122$
Azote	$97^{cc},5$
H	767
t	16
Azote pour 100	23,98

	Calculé pour une amide succinique $C^4H^4O^2(AzH^2)^2$.
Azote pour 100	24,10

Ce composé possède la même formule centésimale que la succinamide.

Succinamide dissymétrique

$$\begin{array}{l} CH^2-C=(AzH^2)^2 \\ \vert \qquad\quad \rangle O \\ CH^2-C=O \end{array}$$

Elle se présente sous forme de grains arrondis, formés d'aiguilles rayonnant autour d'un centre, extrêmement solubles dans l'eau, et, en toutes proportions, à peine solubles dans l'alcool absolu, mais se dissolvant abondamment dans l'alcool aqueux; insolubles dans l'éther et la benzine.

Chauffée, cette amide fond vers 90°-95° mais assez mal,

et perd, à une température un peu plus élevée, de l'ammoniaque en noircissant un peu.

En solution aqueuse, cette succinamide dissymétrique précipite le nitrate d'argent; on obtient, après lavage et séchage du précipité, une poudre blanche formée de fines aiguilles microscopiques, à peine solubles dans l'eau même à chaud.

Le dosage d'argent de ce composé a donné :

Substance. .	$0^{gr},3180$.
Ag Cl	0,1662
Ag Cl pour 100..............	52,26
	Calculé pour un sel d'argent de l'imide $C^4H^4O^2AzAg$.
Ag Cl pour 100..............	52,42

La réaction de formation de ce sel a été la suivante :

$$C^4H^4O^2(AzH^2)^2 + AgAzO^3 = C^4H^4O^2AzAgO^3AzH^4;$$

je pense qu'on doit lui donner la formule de constitution

$$C^2H^4 \begin{matrix} \diagup & C = Az - Ag & \diagdown \\ & & & O \\ \diagdown & C = O & \diagup \end{matrix} .$$

J'ai alors essayé d'obtenir à l'état libre l'imide dont j'avais le sel argentique, mais je n'ai pu y réussir : l'amide dissymétrique, traitée même par une quantité très petite d'acide chlorhydrique, donne de l'acide succinique, sans qu'on puisse isoler aucun produit intermédiaire.

Le liquide éthéro-alcoolique d'où l'on a séparé l'amide dissymétrique a été évaporé à froid, mais les produits obtenus, amorphes et colorés, ne m'ont pas offert de garanties suffisantes pour être soumis à l'analyse; la solution possédait une forte odeur de cyanure; il ne serait d'ailleurs nullement invraisemblable qu'il puisse se faire une trans-

formation moléculaire dans l'amide dissymétrique, qui donnerait alors le sel ammoniacal d'un cyanure acide, d'après les formules

$$C^2H^4\begin{cases} C{=}(AzH^2)^2 \\ \quad\diagdown AzH^2 \\ \quad\diagup O \\ C{=}O \end{cases} = C^2H^4\begin{cases} C{\equiv}Az \\ C\begin{cases} O\,AzH^4. \\ O \end{cases} \end{cases}$$

Bien que ces résultats soient moins complets que ceux qui ont été obtenus avec les amides phtaliques, ils sont cependant suffisamment nets pour me permettre de tirer les conclusions suivantes :

Le chlorure de succinyle réagit sur l'ammoniaque aqueuse comme un mélange de produit dissymétrique et de produit symétrique dans la proportion d'environ 8 pour 100.

La partie symétrique donne de la succinamide, l'autre donne un isomère amidé, qui est totalement décomposé en acide succinique et ammoniaque, par l'action de l'acide chlorhydrique, et qui donne avec le nitrate d'argent un sel correspondant à une succinimide.

Cette expérience rend maintenant fort probable le fait de l'existence, dans le chlorure de succinyle, d'une partie symétrique (environ 8 à 10 pour 100) et d'une partie non symétrique.

Ayant ainsi constaté que la constitution du chlorure de succinyle est analogue à celle du chlorure de phtalyle, j'ai voulu voir si cette analogie pourrait être poursuivie plus loin, et j'ai dirigé mes recherches sur le sulfosuccinyle, qui est formulé $C^2H^4\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}S$, mais qui, dérivant du chlorure de succinyle, devait avoir probablement la formule $C^2H^4\begin{cases} C{=}S \\ C{=}O \end{cases}O$, analogue à l'anhydride thiophtalique.

Étude du sulfosuccinyle.

Le sulfosuccinyle a été préparé pour la première fois par M. Weselsky [1], en faisant bouillir une solution de succinate de phénol, obtenu lui-même au moyen du chlorure du succinyle et du phénate de sodium avec une solution de sulfhydrate de potassium dans l'alcool absolu. Le sel de potassium ainsi obtenu se décompose en solution aqueuse par l'acide chlorhydrique, en laissant dégager la moitié de son soufre à l'état d'hydrogène sulfuré et en donnant du sulfosuccinyle qui reste dans la solution aqueuse, dont on l'extrait au moyen d'éther.

Il se présente sous la forme de gros cristaux incolores fondant à 31°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Quelle formule devons-nous lui attribuer? M. Weselsky, en admettant le chlorure de succinyle symétrique, propose la série de réactions

$$C^2H^4\left\langle\begin{matrix}CO\,Cl\\CO\,Cl\end{matrix}\right. + 2\,C^6H^5ONa = C^2H^4\left\langle\begin{matrix}CO^2C^6H^5\\CO^2C^6H^5\end{matrix}\right. + NaCl,$$

$$C^2H^4\left\langle\begin{matrix}CO^2C^6H^5\\CO^2C^4H^5\end{matrix}\right. + 2\,KHS = C^2H^4\left\langle\begin{matrix}COSK\\COSK\end{matrix}\right. + 2\,C^6H^5OH,$$

$$C^2H^4\left\langle\begin{matrix}COSK\\COSK\end{matrix}\right. + 2\,HCl = C^2H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle S + H^2S + 2\,KCl.$$

Mais si nous admettons, d'une part, que le chlorure de succinyle est dissymétrique et que, d'autre part, le succinate de phénol soit formé sans retour à la forme symétrique, nous devons donner à celui-ci la formule

$$C^2H^4\left\langle\begin{matrix}C{=}(OC^6H^5)^2\\ \diagdown \\ COO\end{matrix}\right. ;$$

---

[1] Weselsky, *Deutsche chem. Gesells.*, 2, p. 520.

le sel de potassium du thioacide formé sera

$$C^2H^4\begin{cases} C{=}(SK)^2 \\ \quad\;\; \rangle O \\ C{=}O \end{cases}$$

et l'anhydride obtenu avec départ de H^2S sera

$$C^2H^4\begin{cases} C{=}S \\ \quad\;\; \rangle O. \\ C{=}O \end{cases}$$

La formule dissymétrique serait démontrée par le fait même de la dissymétrie du chlorure de succinyle si l'on avait résolu définitivement la question des éthers du chlorure de succinyle.

Mais comme, pour le moment, il est encore douteux que les éthers provenant des chlorures de phtalyle et succinyle soient différents de ceux qui proviennent des sels argentiques de ces mêmes acides, il devient nécessaire de donner des preuves de la constitution du sulfosuccinyle.

Pour éviter l'intermédiaire fâcheux des éthers phénoliques, j'ai préparé directement le sulfosuccinyle au moyen du chlorure de succinyle ; je l'ai identifié avec celui de Weselsky; puis j'en ai étudié divers dérivés, qui tous concordent avec la formule dissymétrique.

PRÉPARATION DU SULFOSUCCINYLE.

1° Au moyen du chlorure de succinyle et du sulfure de potassium.

Cette méthode générale, qui consiste à faire réagir les chlorures d'acides sur une solution de sulfure alcalin, a été découverte par Jaquemin et Vosselmann [1].

Elle a été appliquée au chlorure de phtalyle par Græbe

---

[1] JAQUEMIN et VOSSELMANN, *Comptes rendus*, t. XLIX, p. 371.

Zschokke [1], et c'est en me plaçant dans des conditions analogues que j'ai essayé cette préparation.

J'ai fait tomber goutte à goutte du chlorure de succinyle dans une solution aqueuse de sulfhydrate de potassium à 30 pour 100 environ. On agite le liquide de temps en temps, en ayant soin de tenir le ballon dans l'eau froide, afin d'éviter toute élévation de température trop considérable. Après chaque addition de chlorure d'acide, il se dégage d'énormes quantités d'hydrogène sulfuré, et la solution se colore en rouge orangé. Lorsque tout le chlorure a été versé, on acidule le liquide avec de l'acide chlorhydrique et on l'agite avec de l'éther; on obtient de la sorte du sulfosuccinyle mélangé d'une petite quantité d'acide succinique; mais le rendement de cette opération est très faible.

J'ai constaté alors, par une série d'essais, qu'il était préférable d'employer le sulfure de sodium Na^2S dans cette préparation, et, de plus, que la solution du sulfure alcalin devait avoir la plus grande concentration possible.

Par l'emploi du sulfure Na^2S, on limite la formation d'un composé liquide brun-noir qui dégage lentement de l'hydrogène sulfuré à l'air et se décompose par la chaleur, et par l'emploi d'une solution concentrée de sulfure, on diminue la quantité, toujours assez forte, d'acide succinique régénéré.

Mais alors il se produit un autre inconvénient : en opérant avec de pareilles solutions, il arrive que la masse s'empâte après qu'on a versé une partie d'un chlorure d'acide, par suite du précipité de sel marin qui se forme; les nouvelles portions de chlorure de succinyle, n'étant plus en contact suffisant avec la solution de sulfure, réagissent mal, et la réaction s'arrête ou, du moins, se fait d'une façon défectueuse.

---

(1) GRÆBE et ZSCHOKKE, *Deutsche chem. Gesells.*, 17, p. 1176.

J'ai remédié de mon mieux à cet inconvénient en dissolvant au préalable le chlorure d'acide dans le benzène ou le sulfure de carbone, ce qui permet au chlorure de se répartir plus également dans le mélange.

Voici les proportions que j'ai employées : on fait une solution de 100gr de chlorure de succinyle dans 1000gr de sulfure de carbone, et on la verse peu à peu dans un excès de 100gr de sulfure de sodium Na^2S dissous dans 200gr d'eau. On agite continuellement après chaque addition de sulfure de carbone, et l'on a soin de ne pas laisser trop la température s'élever.

Quand tout a été mélangé, on ajoute au liquide un peu d'eau pour le rendre bien fluide, puis on verse de l'acide chlorhydrique dilué, jusqu'à sursaturation complète de la solution alcaline, et l'on agite le tout pendant quelque temps, afin de faire passer tout le sulfosuccinyle dans le sulfure de carbone. On décante alors celui-ci, et on lui enlève, au moyen d'un entonnoir à robinet, une certaine quantité d'un produit sulfuré noir, assez fluide, qui est plus lourd que le sulfure de carbone, et qui représente environ un cinquième du poids du chlorure employé.

La solution sulfocarbonique est lavée à l'eau, séchée sur du chlorure de calcium et évaporée au bain-marie. Le résidu se prend bientôt à froid en une masse cristalline baignant dans une huile rouge, et qu'on purifie en l'essorant à la trompe et en le pressant ensuite entre des doubles de papier à filtre.

Les rendements sont assez faibles. En moyenne, on obtient 50gr de sulfosuccinyle pour 100gr de chlorure employé.

Le point de fusion du produit obtenu est 31°, comme l'a indiqué M. Weselsky, et toutes ses propriétés concordent avec celles qui ont été indiquées pour le sulfosuccinyle provenant du succinate de phénol, de sorte qu'il n'y a aucun doute sur l'identité de ces deux substances.

PRÉPARATION DU SULFOSUCCINYLE AU MOYEN DE L'ACIDE SUCCINIQUE ET DU PERSULFURE DE PHOSPHORE.

Le mode de préparation que je vais décrire est bien préférable aux précédents, autant au point de vue de la simplicité des opérations qu'au point de vue du prix de revient. Il consiste à employer la méthode générale de préparation des sulfures d'acides gras monobasiques, qui a été découverte par M. Kékulé (¹) et qui consiste dans la distillation sèche de l'acide avec du pentasulfure de phosphore.

Je dois dire que je n'essayais cette réaction qu'à titre de curiosité et sans grand espoir de réussite, car on a déjà fait réagir l'anhydride succinique sur le persulfure de phosphore, et l'on n'a obtenu que du thiophène. MM. Volhardt Erdmann (²), qui ont étudié cette réaction, n'ont trouvé que du thiophène (environ 50 pour 100 de l'anhydride employé, et une petite quantité de produits sulfurés qu'on peut éloigner au moyen d'une lessive de soude.

Malheureusement, ces savants n'ayant pas indiqué la quantité de pentasulfure avec laquelle ils ont opéré, je n'ai pu faire de comparaison entre le procédé qu'ils ont suivi et le mien.

Voici comment j'ai fait cette distillation sèche :

J'ai mis dans une cornue de verre, d'une contenance d'environ 350^{cc}, un mélange intime de 100^{gr} d'acide succinique et 100^{gr} de pentasulfure de phosphore pulvérisés. La cornue est reliée à un récipient tubulé muni d'un long tube, au moyen d'un large tube condensateur ou d'une allonge. On chauffe alors le mélange à feu nu au moyen

---

(¹) *Liebig's Ann.*, 90, p. 309.
(²) *Deutsche chem. Gesells.* (1885), p. 454.

d'un bec de gaz donnant une longue flamme; aussitôt que la réaction est commencée, elle se poursuit avec une grande rapidité en dégageant des torrents d'hydrogène sulfuré; à ce moment on a soin de ne plus chauffer que les parois supérieures de la cornue, de façon à faire distiller le liquide formé sans trop chauffer le fond de la cornue. Dès que la réaction commence à se calmer, on recommence à chauffer le fond de la cornue, en ayant soin de mener vivement l'opération et de faire distiller tout le liquide dans l'espace de cinq à dix minutes.

Si on laissait le liquide retomber le long des parois de la cornue dans la masse noire boursouflée qui est au fond, il se décomposerait peu à peu, et le rendement s'en ressentirait d'une façon fâcheuse.

Il reste dans la cornue une masse solide spongieuse, et il a passé dans le récipient un liquide jaune clair, rempli de cristaux blancs.

On chauffe cette partie distillée, vers 30°, et on l'essore à la trompe; il reste sur l'entonnoir des cristaux aciculaires très blancs, qu'on lave à l'aide d'un peu de benzène ou de sulfure de carbone. Ils sont formés d'acide succinique très pur.

Le liquide filtré contient un peu de thiophène. On le distille dans le vide; la portion principale, qui forme à peu près les quatre cinquièmes du liquide total, passe à 130° sous 20^{mm}; le reste passe à 155° à 160°. La séparation de ces corps se fait par une seule distillation avec la plus grande facilité.

Le liquide, qui a passé à 130°, est du sulfosuccinyle sensiblement pur; si l'on veut l'avoir tout à fait blanc, il suffit de le presser dans des doubles de papier à filtre jusqu'à ce qu'il cesse de les tacher.

La partie qui a passé à 155° est de l'anhydride succinique qui se trouvait en dissolution dans le sulfure.

On obtient ainsi, avec 100^{gr} d'acide succinique, 45^{gr} de

produit brut fournissant de 10^{gr} à 15^{gr} d'anhydride succinique et de 25^{gr} à 30^{gr} de sulfosuccinyle pur.

J'ai de plus constaté que l'acide succinique brut du commerce donne exactement le même rendement en sulfosuccinyle que l'acide pur, de sorte qu'il y a avantage à se servir de celui-là.

J'ajouterai que j'ai essayé d'appliquer cette méthode à l'obtention de l'anhydride thiophtalique au moyen de l'acide phtalique et du pentasulfure de phosphore; mais ces essais ont échoué. On obtient principalement de l'anhydride phtalique, et, bien qu'on puisse constater la formation de petites quantités d'anhydride thiophtalique dans le produit de la distillation, il serait trop difficile de le séparer de l'anhydride phtalique, à cause de l'analogie de propriétés physiques et chimiques de ces deux corps.

Je dois dire aussi que je n'ai pas réussi non plus à appliquer au chlorure de succinyle la réaction de M. Rayman [1], au moyen de laquelle on obtient l'anhydride thiophtalique en distillant lentement un mélange de trisulfure d'arsenic et de chlorure de phtalyle. Si l'on fait bouillir, en effet, le chlorure de succinyle sur le sulfure d'arsenic, le liquide passe, en majeure partie, inaltéré, et, si l'on insiste en employant le réfrigérant ascendant, il se décompose en dégageant de l'acide chlorhydrique et sans donner de produit sulfuré.

Le sulfosuccinyle distille à 225° à la pression ordinaire; lorsqu'il est impur, il se décompose légèrement à cette température, de sorte qu'il est préférable de le distiller dans le vide, où il passe, comme je l'ai déjà indiqué, à 130° sous 20^{mm} de pression.

La solution aqueuse de ce corps est déjà décomposée vers 60° en dégageant de l'hydrogène sulfuré à 100°; la décomposition est rapide et complète, et il est transformé

---

(1) RAYMAN, *Bull. Soc. chim.*, (47), p. 898.

en acide succinique

$$C^2H^4\left\langle\begin{matrix}CS\\ \\ CO\end{matrix}\right\rangle O + 2H^2O = C^2H^4\left\langle\begin{matrix}CO\,OH\\ CO\,OH\end{matrix}\right. + H^2S.$$

En vue de déterminer la place du soufre dans la molécule du sulfosuccinyle, j'ai préparé son hydrazide et son acide hydrazique.

Voici les résultats obtenus.

HYDRAZIDES SUCCINIQUES.

On connaît déjà deux hydrazides de l'acide succinique.

Le premier est le succinylphénylhydrazine de M. Hötte (¹), auquel ce savant donne la formule

$$C^2H^4\left\langle\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right\rangle Az{-}AzH\,C^6H^5$$

et qu'il a obtenu en faisant bouillir une solution benzénique d'anhydride succinique et de phénylhydrazine. Il fond à 155°.

Le second est le succinylphénylhydrazide, dont la formule est

$$C^2H^4CO^2(AzH{-}AzH{-}C^6H^5)^2,$$

et qui a été obtenu par l'action de deux molécules de phénylhydrazine sur une molécule de chlorure de succinyle. Il fond à 208°-209°.

(¹) HOTTE, *Deutsche chem. Gesells.*, 20, p. 255.

Acide isothiosuccinophénylhydrazique

$$C^2H^4 \begin{cases} C \begin{cases} \diagup\!\!\diagup Az-AzH\,C^6H^5 \\ \diagdown SH \end{cases} \\ COOH \end{cases}.$$

Voici comment on prépare cet acide hydrazide.

On mélange deux solutions alcooliques ou aqueuses froides, de phénylhydrazine (1 molécule) et de sulfosuccinyle (1 molécule). Au bout d'environ une ou deux heures, le liquide a laissé déposer des cristaux mamelonnés formés de petites aiguilles microscopiques réunies autour d'un centre. Les cristaux sont filtrés, lavés avec un grand excès d'eau froide et séchés à la température ordinaire; ils donnent à l'analyse :

Substance	$0^{gr},2273$
Azote	25^{cc}
H	765
t	18°
Azote, pour 100	13,03

	Calculé pour un acide thiosuccinophénylhydrazique $C^4H^4O^2S$-AzH^2-AzH-C^6H^5.
Azote pour 100	12,50

Il est fort curieux de voir que cet hydrazide s'est formé sans départ de soufre sous forme d'hydrogène sulfuré et d'autant plus que, d'après mes expériences, l'anhydride thiophtalique dégage à froid de l'hydrogène sulfuré sous l'influence de la phénylhydrazine.

Cet hydrazide sulfuré est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'alcool à froid, très soluble à chaud : il en recristallise par refroidissement, en cristaux mamelonnés; il dégage déjà à froid une faible odeur d'hydrogène sulfuré; en solution alcoolique, il se transforme lentement,

avec perte de H^2S, en un autre hydrazide que nous étudierons plus bas. Il fond à 120° environ, et se décompose en hydrogène sulfuré et en un hydrazide fondant vers 216°

$$C^2H^4O^2S-AzH^2-AzHC^6H^5 = H^2S + C^4H^4O^2 = Az-AzHC^6H^5.$$

Phénylhydrazide succinique dissymétrique

$$C^2H^4 \begin{array}{l} \diagup C \begin{array}{l} \diagup\!\!\diagup Az-AzHC^6H^5 \\ \diagdown \end{array} \\ \qquad\qquad O \\ \diagdown C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{array} \end{array}.$$

On prépare cet hydrazide en versant une solution aqueuse tiède de sulfosuccinyle dans une solution aqueuse de phénylhydrazine chauffée au bain-marie. On emploie molécules égales de ces corps; il se dégage beaucoup d'hydrogène sulfuré et la solution laisse précipiter une poudre cristalline incolore, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

Elle donne à l'analyse :

Substance	$0^{gr},3401$
Azote	52^{cc}
H	740
t	13
Azote, pour 100	15,2

	Calculé pour un succinophénylhydrazide $C^4H^4O^2 = Az-HC^6H^5$.
Azote, pour 100	14,7

Cet hydrazide est produit aussi, en proportion presque quantitative, par décomposition spontanée en solution alcoolique de l'acide isothiosuccinophénylhydrazique, ou par la fusion de celui-ci à 120°.

Il fond vers 216° et distille à une température élevée en se décomposant légèrement; cependant, si l'on a soin de mener vivement la distillation, la plus grande partie passe inaltérée.

Si l'on reprend alors la masse résineuse jaunâtre qui a passé à la distillation, on constate qu'elle est devenue soluble dans l'alcool bouillant. Par refroidissement de la solution, on obtient de larges lames incolores qui fondent à 155°. Ce point de fusion est justement celui de l'hydrazide de Hötte, qui possède la même formule centésimale que celui-ci. Il y a donc eu transformation de l'hydrazide fondant à 216°, par le fait de la distillation.

Cette expérience ne nous laisse plus le moindre doute sur la constitution dissymétrique de l'hydrazide fondant à 216° et montre l'analogie remarquable qui existe entre les hydrazides et les amides dissymétriques.

Je me permettrai encore de décrire à cette place un acide hydrazique nouveau qui, bien que n'étant pas un dérivé du sulfosuccinyle, n'en est pas moins nécessaire pour la discussion de formules qui va suivre, c'est le corps suivant :

Acide succinophénylhydrazique $C^2H^4 \begin{cases} CO\,AzH - AzH - C^6H^5. \\ CO\,OH \end{cases}$

Cet hydrazide a été préparé, en laissant réagir à froid, pendant une journée, un mélange de deux solutions : l'une de phénylhydrazine (1 molécule), et l'autre d'anhydride succinique (1 molécule) dans l'alcool absolu. On obtient un magma de longues et fines aiguilles soyeuses, enchevêtrées, qui prennent tout le liquide; on les essore à la trompe et on les lave à l'alcool absolu. On obtient ainsi de belles aiguilles blanches qui fondent à 110°-120°, en dégageant de la vapeur d'eau, et se transformant intégralement dans l'hydrazide symétrique, décrit par Hötte, et fondant à 155°.

Il donne à l'analyse :

Substance employée........	0,387
Azote........................	50cc
H...........................	770
t...........................	20
Azote pour 100.............	13,71

	Calculé pour l'acide succinylphénylhydrazique $C^4H^5O^3Az^2H^2C^6H^5$.
Azote pour 100.............	13,46

Devons-nous donner des formules analogues à l'acide hydrazique et au thioacide hydrazique?

Il me semble que non; évidemment l'acide succinophénylhydrazique doit avoir une formule analogue à l'acide succinamique, correspondant à sa déshydratation sous l'influence de la chaleur, avec formation de succinophénylhydrazide symétrique,

$$C^2H^4\begin{cases} CO\,Az\text{-}AzH\,C^6.H^5 \\ \quad\quad\quad\quad\diagdown H \\ COOH \end{cases} = H^2O + C^2H^4 \begin{cases} CO \\ CO \end{cases} Az\text{-}AzHC^6H^5.$$

Quant à l'acide thiosuccinophénylhydrazique, nous ne pouvons pas lui donner une formule analogue à l'acide succinamique, puisque, par perte de H^2S, il donne un hydrazide différent du premier, et dissymétrique.

Je pense que l'on doit en faire un analogue des isothioanilides de M. Wallach [1], dont le type est

$$R\begin{cases} SH \\ Az\text{-}C^6H^5 \end{cases};$$

seulement ici, nous aurions ce fait particulier d'avoir, à

---

[1] WALLACH, *Deutsche chem. Gesells.*, 11, 1595.

l'état libre, le composé isothiohydrazide, tandis que M. Wallach n'a obtenu que des dérivés dans lesquels l'atome d'hydrogène relié au soufre est remplacé par un reste alcoylé. La formule serait alors

$$C^2H^4\left\langle\begin{matrix} C = Az\text{-}AzHC^6H^5 \\ SH \\ COOH \end{matrix}\right. - H^2S = C^2H^4\left\langle\begin{matrix} C = Az\text{-}AzHC^6H^5 \\ \quad\rangle O \\ CO \end{matrix}\right. .$$

Je passe maintenant à l'étude de la réduction du sulfosuccinyle, en vue d'obtenir, soit une lactone, par départ de H^2S, soit un acide mercaptan, soit un acide thialdéhydique.

RÉDUCTION DU SULFOSUCCINYLE.

Phénylhydrazide de l'aldéhyde-acide succinique.

J'ai mis dans un ballon à fond plat $11^{gr},6$ de sulfosuccinyle (1 molécule) et environ 50^{gr} d'eau, puis j'ai ajouté, par petites portions, 300^{gr} d'amalgame de sodium à 2 pour 100. Le tout est agité vivement, en ayant soin de bien refroidir le ballon avec de l'eau ou de la glace. Lorsque la réaction est terminée, c'est-à-dire lorsque l'amalgame est devenu fluide, que le sulfosuccinyle est complètement entré en solution, et qu'il ne se produit plus d'échauffement lorsqu'on agite le mélange, on décante la partie aqueuse. Le mercure, qui contenait encore du sodium, a été traité par l'acide chlorhydrique, et a fourni encore 600^{cc} environ de gaz hydrogène, ce qui représente presque exactement l'excès de sodium employé en plus de 1 molécule, pour 1 molécule de sulfosuccinyle. La réaction a donc été la suivante :

$$C^4H^4O^2S + 2Na + H^2O = C^4H^4O^2SHNa + NaOH.$$

La solution alcaline, qui était légèrement colorée en vert, a été diluée et acidulée légèrement avec de l'acide acétique. Il s'est dégagé une très faible quantité d'hydrogène

sulfuré, ce qui prouve que le soufre n'a pas été détaché de la molécule pendant la réduction. Des essais entrepris sur de petites portions du produit de la réduction, m'ayant appris que l'évaporation du produit de la réaction ne donne que des produits incristallisables, et que l'éther n'enlève rien au liquide acide, j'ai préféré soumettre le tout à l'action de la phénylhydrazine, dans le but de séparer un hydrazide, dans le cas où il se serait formé un produit thialdéhydique.

L'essai a parfaitement réussi; en ajoutant à la liqueur acétique un excès de phénylhydrazine et en chauffant pendant quelques heures au bain-marie, de façon à faire partir tout l'hydrogène sulfuré, on obtient un précipité pulvérulent blanc qui, après avoir été filtré et lavé à l'eau froide, a été dissous dans l'alcool bouillant, où il est peu soluble; par refroidissement, l'alcool le laisse cristalliser sous forme de petites lamelles incolores d'un vif éclat argentin.

Les lamelles fondent à 175° environ; leur point de fusion n'est pas très net, mais le fait étant assez commun chez beaucoup d'hydrazides, il ne convient pas d'y attacher une importance exagérée.

Les analyses ont donné :

Substance	0,2607
CO^2	0,5964
C pour 100	62,40
H^2O	0,1477
H pour 100	6,30

Calculé pour l'hydrazide aldéhydosuccinique

$$C^2H^4 \begin{cases} CH = Az - Az\, HC^6H^5 \\ COOH \end{cases}$$

C pour 100	62,50
H pour 100	6,25

Un dosage d'azote a fourni :

Substance employée..........	0,2050
Azote........................	$30^{cc}4$
H............................	740
t............................	13
Azote pour 100..............	14,73

	Calculé pour la même formule.
Az pour 100..................	14,56

Je crois que ces analyses et le mode de formation de l'hydrazide donnent de fortes présomptions pour que ce soit l'hydrazide de l'acide aldéhydosuccinique qui serait un homologue supérieur de l'acide glyoxalique; mais, tant que je n'aurai pas isolé l'aldéhyde acide elle-même, la constitution de l'hydrazide restera toujours un peu douteuse.

Pour le moment, je me contente de proposer la formule

$$\begin{array}{l} CH^2 - CH = \overset{v}{Az} - Az\,H\,C^6H^5 \\ | \\ CH^2 - COO \diagup \diagdown H \end{array},$$

dans laquelle le groupe carboxyle est saturé par un groupe imidé, afin d'exprimer la réaction neutre de cet hydrazide en solution alcoolique.

ACIDE POSSÉDANT LES OXHYDRYLES EN POSITION α.

Acide oxalique.

L'acide oxalique, qui est le seul représentant de la première famille naturelle des acides bibasiques, n'a pas donné jusqu'ici de chlorure ni d'anhydride; j'ai pensé qu'il pourrait être intéressant d'indiquer ici l'état de la question,

relativement aux recherches qui ont été faites pour préparer son chlorure.

On connaît un chlorure de l'éther acide éthyloxalique $\begin{array}{l} CO\,Cl \\ | \\ CO\,O\,C^2H^5 \end{array}$; c'est M. Henry ([1]) qui l'a obtenu, en faisant réagir le sel de potassium de cet acide sur l'oxychlorure de phosphore.

Si l'on cherche à chlorer ce produit, les 5 atomes d'hydrogène sont remplacés par du chlore, et l'on obtient le chlorure d'un éther éthylperchloré. En voulant préparer le chlorure d'oxalyle par la méthode ordinaire, Hurtzig et Geuther ([2]) ont obtenu, en faisant réagir le trichlorure de phosphore sur l'acide oxalique cristallisé, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone et de l'acide phosphoreux. Ils indiquent même cette réaction comme un excellent moyen de préparer l'acide phosphoreux pur

$$PCl^3 + C^2H^2O^4, 2H^2O = PH^3O^3 + 3HCl + CO + CO^2.$$

Heintz ([3]) fit réagir le chlorure d'acétyle et l'oxalate de potassium, il obtint une réaction qui s'exprime par l'équation suivante :

$$K^2C^2O^4 + 2C^2H^3OCl = 2KCl + (C^2H^2O)^2O + CO + CO^2.$$

On voit qu'il me restait peu d'espoir d'obtenir le chlorure d'oxalyle ; j'ai fait cependant deux tentatives : la première en employant le perchlorure de phosphore et l'acide oxalique sec, et les faisant réagir à 0° ; mais je n'ai obtenu que de l'acide phosphorique et un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

J'ai alors chauffé au réfrigérant ascendant l'acide oxalique sec avec le chlorure de thionyle $SOCl^2$; mais ces deux corps n'ont point réagi l'un sur l'autre, même après

---

([1]) HENRY, *Deutsche chem. Gesells.*, (4), p. 499.
([2]) HURTZIG et GEUTHER, *Liebig's Ann.*, 111, p. 170.
([3]) HEINTZ, *Jahresberichte*, p. 279; 1859.

une assez longue ébullition. Il ne fallait pas penser à chauffer le mélange en tube scellé, l'acide oxalique sec étant déjà décomposé vers 110° : le résultat aurait été naturellement nul.

J'ai donc abandonné pour le moment tout espoir de préparer le chlorure d'oxalyle ; il est probable que la cause des échecs subits n'est pas dans l'action décomposante des réactifs, mais dans l'instabilité du chlorure $\begin{matrix} CO\,Cl \\ | \\ CO\,Cl \end{matrix}$ qui devrait se former.

ACIDES POSSÉDANT LES DEUX OXHYDRYLES EN POSITION β.

Chlorure de malonyle $CH^2\begin{cases} CO\,Cl \\ CO\,Cl \end{cases}$.

L'étude des réactions du chlorure de malonyle a été commencée en collaboration avec M. Béhal; comme elle semble devoir prendre des proportions considérables, et donner un travail qui ne sera pas terminé avant plusieurs années, j'en extrais seulcment la partie qui se rapporte directement à mon sujet, c'est-à-dire la préparation du chlorure de malonyle, ses principales propriétés, et quelques dérivés acétoniques propres à fixer la formule de constitution de ce chlorure.

Un essai avait déjà été fait pour préparer le chlorure de malonyle : Mulder [1], en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur l'acide malonique, obtint un liquide peu coloré, qui, distillé même dans le vide, ne donna point de chlorure de malonyle, tandis que dans le fond du ballon restait une masse brun rougeâtre très volumineuse.

Il était cependant à peu près certain que le chlorure de

---

[1] MULDER, *Deutsche chem. Gesells.*, 12, p. 467.

cet acide pouvait exister : quelques réactions avaient même été faites dans des conditions qui montrent que celui-ci avait pu se former au moins momentanément. M. Grimaux [1] a obtenu la malonylurée en chauffant en tube scellé un mélange d'acide malonique, d'urée et d'oxychlorure de phosphore. Or l'explication la plus simple de cette réaction est la formation transitoire d'un chlorure d'acide qui enlève ensuite 2 atomes d'hydrogène à l'urée sous forme d'acide chlorhydrique.

Nous avons d'abord répété l'expérience de Mulder, et nous avons pu constater qu'on parvient à séparer par distillation fractionnée le chlorure de malonyle, formé d'avec l'oxychlorure de phosphore, bien que la séparation ne puisse se faire qu'incomplètement et que le rendement en chlorure d'acide soit assez mauvais.

Voici comment a été conduite l'opération : 20^{gr} d'acide malonique pulvérisé sont versés par petites portions sur 85^{gr} de perchlorure de phosphore mis dans un ballon refroidi par de la glace ou de l'eau bien froide. Lorsque tout est dissous, on distille au bain-marie dans le vide; le récipient est placé dans la glace ou dans un mélange de glace et de sel pour condenser l'oxychlorure de phosphore; l'ébullition commence vers 25°, l'oxychlorure passe en grande partie dans le récipient (et dans la trompe), et bout entre 30° et 40°, sous 20^{mm} de pression. On recueille alors à part tout ce qui passe entre 42° et 50° : c'est du chlorure de malonyle impur, mélangé d'une forte proportion d'oxychlorure de phosphore; c'est un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, qui se décompose vivement par l'eau en donnant de l'acide malonique et qui réagit avec violence sur l'alcool pour former l'éther éthylmalonique. Dans le ballon se trouve un résidu considérable, duquel on peut retirer un produit chloré très remarquable, mais dont l'étude ne peut trouver place ici.

(1) Grimaux, *Bull. de la Soc. chim.*, p. 146; 1879.

Il est impossible de purifier complètement le chlorure d'acide par distillation fractionnée; l'oxychlorure qui le souille passe avec lui en proportion à peu près constante, et, par des distillations successives, on perd à chaque fois un bon cinquième du chlorure d'acide.

Il fallait chercher une autre réaction suceptible de donner le chlorure à l'état pur : nous avons fait alors une série d'essais qui, presque tous, ont donné un résultat négatif.

L'oxychlorure de phosphore réagit sur l'acide malonique et ses sels alcalins, mais donne des produits bruns incristallisables.

Le perchlorure à froid réagit sur le malonate de sodium en suspension dans l'éther, mais on n'obtient presque pas de chlorure d'acide à la distillation.

Le chlorure d'antimoine Sb^2Cl^5 réagit vivement et forme un composé solide, très bien cristallisé, mais que je me contente de signaler, les analyses n'ayant pas donné de résultats pouvant être traduits en une formule acceptable.

Enfin le problème a été résolu par l'emploi du chlorure de thionyle $SO\langle^{Cl}_{Cl}$. Ce chlorure d'acide réagit suivant l'équation

$$2SOCl^2 + CH^2(COOH)^2 = 2SO^2 + 2HCl + CH^2(COCl)^2.$$

Préparation de chlorure de malonyle pur.

On verse 120gr de chlorure de thionyle sur 50gr d'acide malonique pulvérisé, et l'on chauffe au réfrigérant à reflux pendant environ trois heures; l'acide malonique se dissout peu à peu et la masse brunit de plus en plus. Lorsque tout l'acide est dissous, on distille dans le vide en entourant de glace le récipient.

Comme le chlorure de thionyle bout à 78°, à la pression ordinaire, il passe dans le vide en totalité dans la trompe, et le liquide qui distille est alors du chlorure de malonyle pur. C'est un liquide incolore qui bout à 58° sous 27mm

de pression. Le rendement est faible : on obtient environ 28^{gr} de chlorure pur pour 50^{gr} d'acide malonique employé. Les analyses ont bien concordé avec la formule $CH^2(COCl)^2$; on a trouvé dans un dosage de chlore :

	gr
Substance employée	0,4346
AgCl	0,8778
Cl pour 100	49,95

	Calculé pour le chlorure de malonyle $CH^2(COCl)^2$.
Cl pour 100	50,35

0,958 de chlorure de malonyle ont été décomposés par l'eau. Le résidu sec, formé d'acide malonique, pesait, après évaporation à 100°, 0,688; calculé, 0,695.

La petite perte observée doit être attribuée à une légère décomposition de l'acide malonique pendant l'évaporation de la solution aqueuse.

La première réaction que nous avons tentée a été la suivante :

ACTION DU CHLORURE DE MALONYLE SUR LE BENZÈNE EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Dibenzoylméthane.

En faisant réagir directement, à froid ou à chaud, le chlorure de malonyle sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium, on n'obtient que de fort mauvais résultats; les produits résineux obtenus ne peuvent être purifiés, et cette réaction a dû être abandonnée. En opérant d'une manière un peu indirecte, mais très instructive, on obtient d'excellents résultats.

On fait réagir le chlorure seul, en présence d'un dissolvant inerte, sur le chlorure d'aluminium en grand excès; il se produit une vive réaction, même à la température or-

dinaire. La réaction est terminée à 35° environ; il se dégage de l'acide chlorhydrique dans la proportion de 1 molécule pour 1 molécule d'acide malonique employé.

La solution sulfocarbonique obtenue contient un chlorure d'acide combiné au chlorure d'aluminium; il suffit, après avoir évaporé la majeure partie du sulfure de carbone, d'y ajouter alors du benzène et du chlorure d'aluminium, pour voir se dégager de l'acide chlorhydrique en abondance. On achève la réaction en chauffant vers 40° et l'on verse le tout dans l'eau froide; la solution benzénique surnageante contient alors, en même temps qu'un corps organique contenant de l'alumine, du dibenzoylméthane. Il faut conserver les eaux contenant le chlorure d'aluminium, car au bout de quelques jours souvent même en quelques heures, elles se troublent et laissent déposer des aiguilles de dibenzoylméthane en quantité notable en même temps qu'une poudre rouge bien cristallisée, qui est une combinaison de dibenzoylméthane et d'un chlorure basique de fer.

Il a été facile d'identifier le produit de la réaction avec le dibenzoylméthane. Comme celui-ci, le corps obtenu fond à 80°-81°, cristallise exactement de la même façon et précipite en rouge les solutions de chlorure ferrique.

Cette réaction indique déjà que le chlorure de malonyle est symétrique, ce qui déjà avait été rendu vraisemblable par la formation de malonylurée avec l'acide malonique, l'oxychlorure de phosphore et l'urée, et par les nombreux composés obtenus par condensation de l'acide malonique.

J'ajouterai que, dans un certain nombre de préparations du dibenzoylméthane, en opérant à froid, nous avons obtenu dans la solution benzénique un composé acide, cristallisé, se colorant en violet par le chlorure ferrique et donnant, sous l'action de la chaleur, de l'acétophénone. C'est, sans aucun doute, l'acide benzoylacétique

$$C^6H^5CO - CH^2COOH,$$

formé par la substitution d'un seul reste benzénique à un atome de chlore, dans le chlorure de malonyle.

Je décrirai encore ici une série de diacétones obtenues avec le benzène, le toluène et l'éthylbenzène, sur le chlorure d'éthylmalonyle, pour montrer la généralité de la réaction.

Acide éthylmalonique.

J'ai préparé cet acide en me servant de l'excellente méthode de Conrad (1), en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur l'éther malonique sodé et saponifiant le produit. J'ai modifié seulement la dernière partie de l'opération en l'abrégeant un peu. Conrad prépare, afin de purifier l'acide obtenu, le sel de calcium, qu'il décompose ensuite par l'acide chlorhydrique, puis il extrait par l'éther l'acide mis en liberté. Je préfère évaporer à sec dans le vide le liquide dans lequel l'éther éthylmalonique pur a été saponifié, après avoir préalablement saturé exactement ce liquide par l'acide chlorhydrique. La masse cristalline solide obtenue est alors traitée par un excès d'acide chlorhydrique concentré et agitée avec de l'éther à plusieurs reprises, jusqu'à ce que celui-ci n'enlève plus rien. Après que l'on a desséché l'éther sur le chlorure de calcium, on le distille et l'on obtient ainsi de premier jet un acide éthylmalonique pur.

CHLORURE D'ÉTHYLMALONYLE.

On met en contact 260gr d'acide éthylmalonique et 850gr de perchlorure de phosphore; l'action a lieu à la température ordinaire. On distille alors dans le vide et l'on fractionne de façon à prendre ce qui passe de 76° à 82° sous 35mm.

Les rendements sont presque théoriques, et l'on n'observe pas de produits résineux, comme dans la préparation du chlorure de malonyle.

(1) Conrad, *Liebig's Ann.*, 204, p. 134.

Le chlorure d'acide ainsi obtenu est incolore, liquide même à 0° et a donné à l'analyse :

Chlorure employé...........	0,2645 gr
Ag Cl........................	0,4438
Cl pour 100..................	41,89

	Calculé pour le chlorure d'éthylmalonyle $C^2H^5\text{-}CH(COCl)^2$.
Cl pour 100..................	42,01

ACTION DU CHLORURE D'ÉTHYLMALONYLE SUR LE BENZÈNE ET LE CHLORURE D'ALUMINIUM.

Dibenzoyléthylméthane $C^2H^5\text{-}CH\begin{cases} COC^6H^5 \\ COC^6H^5 \end{cases}$.

On dissout le chlorure d'acide, 50gr, dans dix fois son poids de benzène environ, et l'on ajoute alors une fois et demie son poids de chlorure d'aluminium, en petites portions ; on laisse l'action se faire à la température ordinaire, et lorsque le dégagement de HCl a cessé presque complètement, c'est-à-dire au bout de trois heures environ, on décompose le produit par l'eau.

La solution benzénique lavée, séchée, distillée au bain-marie, laisse une huile peu colorée (60gr), qui cristallise immédiatement à froid et distille à peu près complètement à 230°, sous 25mm de pression; on presse les cristaux pour leur enlever un peu d'huile qui les entoure et on les fait cristalliser dans l'alcool bouillant ; par refroidissement, il se sépare des aiguilles incolores qui fondent à 87° et donnent à l'analyse des chiffres concordant avec ceux qui sont exigés par la formule

$$C^2H^5\text{-}CH\begin{cases} COC^6H^5 \\ COC^6H^5 \end{cases}.$$

	gr
Substance employée.........	0,2600
CO^2.........................	0,7695
H^2O.........................	0,1475
C pour 100..................	80,72
H pour 100..................	6,30

	Calculé pour le dibenzoyléthylméthane $C^2H^5\text{-}CH(COC^6H^5)^2$.
C pour 100..................	80,95
H pour 100..................	6,34

Les rendements sont excellents et peuvent être de 50gr de diacétone pour 50gr de chlorure employé. Si, pendant l'action du chlorure d'aluminium, on élève la température à 70°-80°, on obtient, en même temps que cette diacétone, une quantité notable de propylphénylcétone

$$C^6H^5\text{-}CO\text{-}CH^2\text{-}CH^2\text{-}CH^3$$

et aussi environ de 5 à 8 pour 100 d'un composé particulier fondant à 53°-54°, distillant à 180° environ sous 20mm, et possédant la propriété singulière de donner, avec les alcalins, des combinaisons salines d'un beau rouge. L'étude de ce corps n'étant pas achevée, je ne fais que l'indiquer ici.

ACTION DU CHLORURE DE MÉTHYLMALONYLE SUR LE TOLUÈNE EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Méthylditoluylméthane $CH^3\text{-}CH\begin{matrix} \diagup COC^6H^4\text{-}CH^3 \\ \diagdown COC^6H^4\text{-}CH^3 \end{matrix}$.

On a dissous le chlorure d'acide dans six fois son poids de toluène et l'on a introduit, en trois portions, une fois et demie son poids de chlorure d'aluminium ; on chauffe à 80° pendant une heure, puis on décompose par l'eau

froide, légèrement acidulée à l'acide chlorhydrique. La benzine lavée, séchée, distillée, donne un résidu huileux qui passe à 240°-250° dans le vide sous 20mm.

Le liquide épais qui passe alors se prend bientôt en masse, on le purifie par une ou deux cristallisations dans l'alcool à 95°, il donne alors des aiguilles blanches, fondant à 192° et qui, soumises à l'analyse, donnent les chiffres :

	gr
Substance employée	0,1876
CO^2	0,5581
H^2O	0,1254
C pour 100	81,13
H pour 100	7,42

	Calculé pour le méthylditoluylméthane $CH^3-CH(COC^6H^4CH^3)^2$.
C pour 100	81,20
H pour 100	6,76

Il se forme très peu de produit acide donnant des sels rouges; dans cette réaction, les rendements sont moins bons qu'avec la benzine.

ACTION DU CHLORURE D'ÉTHYLMALONYLE SUR L'ÉTHYLBENZÈNE EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Diéthylbenzoyléthylméthane $C^2H^5CH\begin{cases} COC^6H^4-C^2H^5 \\ COC^6H^4-C^2H^5 \end{cases}$.

On fait réagir 45gr de chlorure d'acide et 220gr d'éthylbenzène à 80° en présence de 60gr de chlorure d'aluminium; au bout d'une demi-heure on décompose le produit à l'eau et on le distille dans le vide. On obtient alors une partie liquide bouillant à 270° environ et qui a été reconnue par l'analyse pour être de la diéthylbenzine méta. Le thermomètre monte ensuite, et l'on obtient une

huile qui cristallise dans le récipient. On la purifie à l'alcool bouillant, et l'on obtient des cristaux en aiguilles, fondant à 88-89 et donnant à l'analyse :

	gr
Substance employée	0,2940
CO^2	0,8729
H^2O	0,2117
C pour 100	80,97
H pour 100	8,00

	Calculé pour le diéthylbenzoyl-éthylméthane.
C pour 100	81,81
H pour 100	7,79

Il y a dans cette expérience une chose extrêmement remarquable, c'est le détachement d'un groupe éthyle dans le chlorure d'éthylmalonile qui est venu s'attacher à l'éthylbenzène pour donner du métadiéthylbenzène.

On a observé aussi, dans cette préparation, la formation d'une quantité notable d'un acide donnant des sels rouges.

On voit, par ces réactions, que le chlorure de malonyle et ses homologues offrent un moyen excellent de préparer de nombreuses diacétones aromatiques de la formule générale $R\text{-}CH\langle{}^{COR'}_{COR'}$, R représentant un reste alcoylé ou aromatique, R' des restes aromatiques.

De plus, comme toutes ces diacétones sont décomposées par la potasse suivant la réaction générale

$$R\text{-}CH\langle{}^{COR'}_{COR'} + KOH = R\text{-}CH^2COR' + R'COOH,$$

on possède ainsi une méthode de préparation d'acétones mixtes qui souvent ne pourraient être préparées par d'autres procédés.

Pour rester dans le cadre que je me suis tracé, je n'insiste pas sur la formation des composés acides à sels rouges, dont l'étude n'est d'ailleurs pas encore terminée, mais semble devoir donner d'intéressants résultats.

ACIDES POSSÉDANT LES DEUX OXHYDRYLES EN POSITION δ.

Chlorure de glutaryle

$$CO\,Cl - CH^2 - CH^2 - CH^2 - CO\,Cl.$$

L'étude du chlorure de l'acide pyrotartrique normal ou glutarique devrait me permettre de résoudre un point intéressant. Pour expliquer la formation des chlorures dissymétriques de phtalyle et de succinyle, on peut admettre soit que ce groupement particulier est dû à l'influence qu'exercent les deux carboxyles l'un sur l'autre par suite de la position γ, soit qu'il provienne simplement de la formation préalable d'un anhydride sur lequel le perchlorure de phosphore ne peut réagir qu'en enlevant 1 atome d'oxygène relié par ses deux valences au même atome de carbone.

La formation du chlorure d'acide dissymétrique se ferait alors en deux phases :

$$R\begin{cases} CO\,OH \\ CO\,OH \end{cases} + P\,Cl^5 = R\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}\!\!>O + PO\,Cl^3 + 2H\,Cl$$

et

$$R\begin{cases} CO \\ CO \end{cases}\!\!>O + PC^5 = R\begin{cases} C = Cl^2 \\ \quad >O \\ C = O \end{cases} + PO\,Cl^3.$$

Mais il est évident que la production facile d'un anhydride par simple distillation de l'acide correspondant, provient justement de la position qu'occupent les groupes

oxhydryles dans la molécule, de sorte que les deux premières hypothèses se confondent en une seule.

On peut alors se poser la question d'une manière moins générale, et se demander si, seule, la position γ des deux oxhydryles entraîne la dissymétrie du chlorure de l'acide.

L'acide pyrotartrique normal semble fait tout exprès pour résoudre cette question. En effet, il donne un anhydride par simple distillation, soit à l'air libre, soit sous pression réduite, et ses deux oxhydryles sont, l'un par rapport à l'autre, dans une position autre que γ.

Son chlorure sera, par conséquent, dissymétrique, dans le cas où la formation préalable d'un anhydride, dans l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide, entraînerait la fixation des deux atomes de chlore au même atome de carbone; il sera symétrique, si la seule position γ permet la dissymétrie.

PRÉPARATION DE L'ACIDE GLUTARIQUE.

J'ai suivi, pour la préparation de cet acide, la méthode générale, qui consiste à traiter le bromure de triméthylène par le cyanure de potassium, et à saponifier le bicyanure obtenu au moyen de l'acide chlorhydrique.

J'ai modifié légèrement, en la simplifiant, la méthode indiquée par M. Reboul (¹).

Ce savant prépare le dicyanure de triméthylène en chauffant, en vase clos, le mélange de bromure, d'alcool à 95° et de cyanure de potassium pulvérisé finement. La solution alcoolique est ensuite évaporée, puis le résidu est additionné de son volume d'acide chlorhydrique concentré et chauffé, en vase clos, à 100°. Le produit de la réaction est alors évaporé à sec sur des assiettes plates, jusqu'à ce qu'il ne reste plus trace d'acide chlorhydrique, ce

(¹) REBOUL, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIV, p. 501.

qui demande beaucoup de temps, puis on l'extrait avec de l'alcool à 95°, qui dissout l'acide glutarique formé.

J'ai cherché à éviter les opérations en vases clos, qui sont toujours désagréables.

Pour la préparation du bicyanure, j'ai appliqué la méthode indiquée par M. Fauconnier (1) dans la préparation du cyanure d'éthylène. On fait tomber goutte à goutte, au moyen d'un entonnoir à robinet, une solution aqueuse concentrée de cyanure de potassium, dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, et contenant le bromure de triméthylène dissous dans l'alcool à 99°. Au bout de deux heures d'ébullition, après que toute la solution de cyanure de potassium a été versée, on distille le tout au bain-marie, dans le vide. Lorsque tout l'alcool a été chassé, le contenu du ballon est additionné d'une petite quantité d'eau suffisante pour en faire une bouillie claire; on fait alors passer dans le mélange un courant d'acide chlorhydrique gazeux jusqu'à saturation complète, en refroidissant le contenu du ballon à 0°. On laisse pendant un jour en contact et l'on distille dans le vide à 100°. La masse obtenue de cette façon est sèche, cristalline et fort peu colorée; elle est alors pulvérisée grossièrement et introduite dans un appareil à déplacement, où on l'épuise à l'éther.

La solution éthérée ainsi obtenue, étant distillée, laisse comme résidu l'acide glutarique presque pur et seulement un peu coloré; une seule distillation dans le vide suffit pour le débarrasser des traces de produits étrangers qu'il peut contenir; il bout alors à 200°, sous 20^{mm} de pression.

Le chlorure de cet acide ayant déjà été décrit, je n'insisterai pas sur ses propriétés, et je passe directement à l'action du benzène en présence du chlorure d'aluminium.

(1) FAUCONNIER, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 50, p. 214.

ACTION DU CHLORURE DE GLUTARYLE SUR LE BENZÈNE EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

$$\alpha\gamma\text{-}dibenzoylpropane \left\{ \begin{array}{l} CH^2-CO\,C^6H^5 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2-CO\,C^6H^5 \end{array} \right. .$$

Le chlorure de glutaryle étant dissous dans huit fois environ son poids de benzène, on ajoute par petites portions du chlorure d'aluminium aussi pur que possible.

On chauffe le mélange vers 50° en agitant constamment; il se produit alors un dégagement régulier d'acide chlorhydrique qui cesse presque complètement au bout de deux heures environ. On décompose le produit de la réaction au moyen de l'eau acidulée, et l'on décante la couche surnageante.

Celle-ci est alors agitée avec une solution de carbonate de sodium, afin de lui enlever les produits acides qui ont pu se former; on conserve la solution alcaline, et le benzène est alors distillé au bain-marie. Le résidu est constitué par une huile peu colorée, qui se prend facilement à froid en une masse d'aspect butyreux confusément cristalline. On presse le gâteau solide obtenu entre des doubles de papier à filtre, afin d'enlever autant que possible l'huile adhérente aux cristaux, et, lorsque le papier n'est plus taché, on fait cristalliser le produit dans l'alcool à 80° bouillant. On obtient ainsi, par refroidissement de la solution, des paillettes incolores d'aspect gras, très solubles dans l'alcool chaud, l'éther et la benzine, et qui fondent à 62°-63°.

L'analyse élémentaire a donné :

	gr
Substance employée	0,2990
CO^2	0,8895
H^2O	0,1722
C pour 100	81,1
H pour 100	6,39

	Calculé pour une diacétone $C^3H^6\langle{}^{CO\,C^6H^5}_{CO\,C^6H^5}$.
C pour 100	80,9
H pour 100	6,35

Afin de savoir si le corps analysé était une lactone ou l'acétone double, je l'ai soumis à l'action de la potasse caustique concentrée bouillante; il ne s'est nullement altéré, ce qui empêche de lui attribuer la formule d'un anhydride.

J'ai ensuite caractérisé sa fonction diacétonique par la formation d'une dioxime.

Diacétoxime.

On chauffe au bain-marie 2gr,52 de la diacétone avec 2gr,76 de chlorhydrate d'hydroxylamine et 5gr,52 d'acétate de sodium, en présence d'environ 75gr d'acide acétique. Au bout d'environ deux heures, la solution est diluée à l'eau, et le précipité blanc obtenu lavé est cristallisé dans l'acide acétique bouillant. On obtient alors, par refroidissement de la solution, de petits cristaux formés d'aiguilles courtes et épaisses, et donnant à l'analyse :

	gr
Substance	0,2916
CO^2	0,7319
H^2O	0,1634
C pour 100	68,35
H pour 100	6,22

	Calculé pour la dioxime $C^3H^6(CAzOH\,C^6H^5)^2$.
C pour 100	68,74
H pour 100	6,25

Cette dioxime fond à 149°-151°; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans l'acide acétique bouillant.

Acide γ-benzoylbutyrique $C^6H^5-CO\,CH^2-CH^2-CH^2-COOH$.

Occupons-nous maintenant de la partie qui s'est dissoute dans la solution aqueuse alcaline, pendant le traitement de la solution benzénique au carbonate de sodium.

La liqueur est sursaturée avec l'acide chlorhydrique et laisse précipiter une résine jaune de mauvais aspect. On la fait bouillir avec de l'eau légèrement alcoolisée, et après filtration de la solution, on obtient par refroidissement de longues aiguilles aplaties, incolores et extrêmement minces; une seconde cristallisation dans l'eau bouillante leur enlève les traces de résine qu'elles auraient pu entraîner.

L'analyse a fourni les chiffres suivants :

Substance employée........	0,2086 gr
Azote......................	$15^{cc},5$
H..........................	556
t..........................	23
Azote pour 100	10,31

Calculé pour l'acétone acide $(CH^2)^3\begin{cases}COC^6H^5\\COOH\end{cases}$.

Azote pour 100	10,07

L'acide γ-benzoylbutyrique se présente sous forme de lames allongées, très brillantes, presque insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante; il fond à 125°-126°.

Je n'ai pas poursuivi plus loin l'étude de cet acide, mais j'ai constaté que ces sels alcalins sont extrêmement solubles et que le sel de baryum forme un précipité blanc très peu soluble dans l'eau bouillante, et cristallisant par refroidissement en petites lames groupées en étoiles.

Quant à la réaction d'après laquelle ce produit a été formé en même temps que la diacétone glutarique, je pense qu'elle s'est passée de la façon suivante : une partie du

chlorure de glutaryle aura échappé à la substitution complète des deux atomes de chlore par le benzène, et le produit intermédiaire monosubstitué aura donné par l'action de l'eau l'acétone acide d'après la formule

$$C^6H^5-CO(CH^2)^3-COCl + H^2O = C^6H^5-CO(CH^2)^3-COOH.$$

Il se fait d'ailleurs fort peu d'acide γ-benzoylbutyrique dans la réaction telle que je l'ai décrite précédemment.

ACIDE POSSÉDANT LES DEUX OXHYDRYLES EN POSITION 0.

Chlorure de sébacyle $COCl-(CH^2)^8-COCl$.

J'ai pensé qu'il serait intéressant de prendre un acide gras bibasique placé assez haut dans la série, afin de voir si son chlorure serait encore distillable sans décomposition, malgré un poids moléculaire élevé, et si la réaction au chlorure d'aluminum était encore applicable.

J'ai fait choix de l'acide sébacique, parce que ce corps est assez facile à obtenir à l'état de pureté, et parce que son étude, déjà assez avancée, permet presque sûrement de lui attribuer une formule linéaire

$$COOH-(CH^2)^8-COOH.$$

PRÉPARATION DU CHLORURE DE SÉBACYLE.

On met dans un ballon 85^{gr} de perchlorure de phosphore, et l'on y ajoute par petites portions 40^{gr} d'acide sébacique en poudre; l'action, lente à froid, est terminée au bain-marie. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, suivant la réaction connue

$$2PCl^5 + C^8H^{16}(COOH)^2 = 2POCl^3 + 2HCl + C^8H^{16}(COCl)^2.$$

L'oxychlorure de phosphore qui se produit dans la réac-

tion est enlevé en chauffant le mélange au bain d'huile vers 140°-150°; de plus, s'il reste un peu de perchlorure de phosphore en excès, il se volatilise complètement à cette température. Le liquide restant est alors distillé dans le vide; il passe pour la plus grande partie à 220°, sous 75^{mm}, ou à 203° sous 30^{mm}.

On obtient ainsi, avec un rendement presque théorique (90 pour 100 environ) un liquide incolore très visqueux, qui distille sans décomposition dans le vide, mais qui se décompose totalement si on le chauffe à la pression ordinaire; il perd alors de l'acide chlorhydrique et laisse dans le vase distillatoire un résidu noir volumineux.

Un dosage de chlore m'a fourni les chiffres :

Substance employée...........	0^{gr},3655
AgCl trouvé..................	0,4333
Cl pour 100..................	29,16
	Calculé pour le chlorure de sébacyle $C^8H^{16}(COCl)^2$.
Cl pour 100..................	29,70

La teneur en chlore un peu faible tient sans doute à la présence, dans le chlorure d'acide, d'une petite quantité d'anhydride sébacique, qui aura distillé en même temps.

ANHYDRIDE SÉBACIQUE $C^8H^{16}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O$.

L'acide sébacique ne donnant pas d'anhydride par simple distillation de l'acide, j'ai voulu voir si cet anhydride ne pourrait pas être préparé au moyen du chlorure.

J'ai donc fait réagir ensemble le sébate de sodium bien sec et le chlorure de sébacyle, suivant la réaction

$$C^8H^{16}(COCl)^2 + C^8H^{16}(COONa)^2 = 2NaCl + 2C^8H^{16}\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle O.$$

J'ai chauffé au bain d'huile, dans un petit ballon, $8^{gr},39$ de chlorure de sébacyle et $2^{gr},46$ de sébate de sodium, en élevant la température jusqu'à 200°. Après une heure de chauffe, le contenu blanc cristallin du ballon est pulvérisé finement et traité au benzène bouillant. Il se dépose, par refroidissement de ce solvant, de petits cristaux légèrement jaunâtres, groupés en grains arrondis.

Ces cristaux, après une seconde cristallisation dans le benzène, ont donné le point de fusion 78°.

Ce corps, qui est l'anhydride sébacique, est décomposé lentement par l'eau bouillante; $0^{gr},621$ de substance, chauffés pendant une demi-journée avec de l'eau, ont donné, après évaporation de celle-ci, $0^{gr},6805$ d'acide sébacique.

Calculé, pour la quantité d'acide que doit fournir l'anhydride, $0^{gr},6817$.

ACTION DU BENZÈNE SUR LE CHLORURE DE SÉBACYLE, EN PRÉSENCE DU CHLORURE D'ALUMINIUM.

Dibenzoyloctane $C^8H^{16}\begin{cases}CO\,C^6H^5\\CO\,C^6H^5\end{cases}$.

20^{gr} de chlorure de sébacyle sont dissous dans 200^{gr} de benzène; on ajoute alors au mélange 25^{gr} environ de chlorure d'aluminium pulvérisé, bien exempt d'alumine.

La réaction s'effectue très lentement à la température ordinaire, de sorte qu'il est nécessaire de chauffer le tout à 80° pendant une heure environ.

Au bout de ce temps, le dégagement d'acide chlorhydrique ayant presque complètement cessé, le produit de la réaction a été décomposé par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique; la couche benzénique décantée est alors lavée à plusieurs reprises par une solution faible de carbonate de sodium; les eaux de lavage alcalines sont mises à part, et le benzène est distillée au bain-marie, après avoir été séché sur le chlorure de calcium.

On obtient ainsi une masse jaunâtre d'aspect granulé, qui, au microscope, se montre formée de petits cristaux groupés en étoiles, et empâtés dans une matière visqueuse.

On purifie cette masse par cristallisations successives dans l'alcool bouillant; il est nécessaire d'effectuer au moins quatre ou cinq cristallisations pour enlever toute la matière visqueuse qui souille les cristaux. Le rendement en produit pur est d'environ 50 pour 100 du chlorure employé.

Ceux-ci fondent alors à 88°-89°; ils donnent à l'analyse élémentaire :

	gr
Substance employée	0,2515
CO^2..........................	0,7542
H^2O..........................	0,1827
C pour 100....................	81,70
H pour 100....................	8,20

	Calculé pour la biacétone $C^8H^{16}(CO\,C^6H^5)^2$.
C pour 100......	81,98
H pour 100....................	8,07

Cette diacétone est extrêmement stable; bouillie avec de la potasse aqueuse ou alcoolique, elle est à peine attaquée. C'est, d'ailleurs, sur le fait de la stabilité de ce produit vis-à-vis de la potasse que je me fonde pour lui donner la formule symétrique.

Acide benzoylnonylique $C^8H^{16}\begin{cases} CO\,C^6H^5 \\ CO\,OH \end{cases}$.

Cet acide acétonique prend naissance, comme produit secondaire, dans la réaction qui vient d'être décrite. Il est formé soit par suite de la présence, dans le chlorure de sébacyle, d'un peu d'anhydride, soit de la substitution incomplète du benzène au chlore, dans le chlorure de sébacyle.

Dans le premier cas, la réaction de formation serait

$$\mathrm{C^8H^{16}}\begin{array}{l}\diagup\mathrm{CO}\diagdown\\ \diagdown\mathrm{CO}\diagup\end{array}\mathrm{O} + \mathrm{C^6H^6} = \mathrm{C^2H^{16}}\begin{array}{l}\diagup\mathrm{CO - C^6H^5}\\ \diagdown\mathrm{COOH}\end{array}.$$

Dans le second cas, le produit intermédiaire chloré, décomposé par l'eau, lui donnerait naissance

$$\mathrm{C^3H^{16}}\begin{array}{l}\diagup\mathrm{CO\,Cl}\\ \diagdown\mathrm{CO\,Cl}\end{array} + \mathrm{C^6H^6} = \mathrm{C^8H^{16}}\begin{array}{l}\diagup\mathrm{CO\,C^6H^5}\\ \diagdown\mathrm{CO\,Cl}\end{array} + \mathrm{H\,Cl}$$

et

$$\mathrm{C^8H^{16}}\begin{array}{l}\diagup\mathrm{CO - C^6H^5}\\ \diagdown\mathrm{CO\,Cl}\end{array} + \mathrm{H^2O} = \mathrm{C^8H^{16}}\begin{array}{l}\diagup\mathrm{CO\,C^6H^5}\\ \diagdown\mathrm{CO\,OH}\end{array} + \mathrm{H\,Cl}.$$

Voici comment on l'obtient : les eaux obtenues par le lavage de la solution benzénique, avec la solution de carbonate de sodium, sont acidulées à l'acide chlorhydrique; la résine jaune qui se précipite est lavée, puis soumise à l'ébullition avec une grande quantité d'eau légèrement alcoolisée ; le liquide filtré bouillant laisse déposer de grandes lames à éclat argenté, fondant à 78°-79°, qui donnent à l'analyse :

Substance employée...............	0,2495
CO^2.............................	0,7290
H^2O.............................	0,1933
C................................	73,12
H................................	8,61

	Calculé pour l'acétone acide $\mathrm{C^8H^{16}}\begin{array}{l}\diagup\mathrm{CO\,C^6H^5}\\ \diagdown\mathrm{CO\,OH}\end{array}$.
C pour 100........................	73,28
H pour 100........................	8,39

La quantité de ce produit formée dans la réaction est assez faible, $1^{gr},5$ à 2^{gr}, de sorte que je n'ai pas étudié cet acide d'une façon plus approfondie.

En résumé, le chlorure de sébacyle se comporte exactement comme celui de l'acide glutarique; ceci nous permet de conclure que, pour tous les acides bibasiques intermédiaires, la réaction au chlorure d'aluminium serait applicable et donnerait les diacétones et les acides cétoniques correspondants.

CONCLUSIONS.

Je ne me dissimule pas que ce travail présente encore bien des points faibles, bien des lacunes.

Ainsi, je ne suis pas parvenu à séparer la partie symétrique qui semble être contenue dans le chlorure de succinyle dissymétrique bouillant à 188°-192°; d'autre part, l'étude du produit de réduction du sulfosuccinyle est à peine ébauchée, et l'histoire des diacétones obtenues avec les acides succinique, glutarique et sébacique, gagnerait à être plus complète.

Mais je pense avoir réussi à esquisser les grands traits du travail que je m'étais imposé, me réservant, d'ailleurs, de reprendre plus tard l'étude spéciale des composés les plus intéressants.

Dès maintenant cette étude des chlorures d'acides bibasiques et de leurs dérivés me permet de poser les conclusions suivantes :

1. Le chlorure de phtalyle réagit sur l'ammoniaque aqueuse ou sèche, ainsi que permettait de le prévoir la formule dissymétrique, en donnant des composés amidés.

Ces corps sont instables et retournent au type symétrique sous l'action de la chaleur.

2. Le chlorure de succinyle doit être considéré comme dissymétrique, au même titre que le chlorure de phtalyle.

Il réagit cependant, au moins sur le benzène en présence du chlorure d'aluminium, et sur l'ammoniaque aqueuse comme s'il était formé d'une partie symétrique formant

environ 8 pour 100 du chlorure, et d'une partie dissymétrique.

3. Le sulfosuccinyle doit être considéré comme l'analogue du thiophtalide, c'est-à-dire posséder une formule dissymétrique.

Il est réduit par l'amalgame de sodium en donnant un composé aldéhyde acide susceptible de se combiner à la phénylhydrazine.

4. Le chlorure de malonyle et ceux de glutaryle et de sébacyle sont symétriques.

5. En général, il paraît résulter des faits exposés que les seuls acides pouvant donner des chlorures dissymétriques sont ceux dans lesquels les groupes carbonyles sont en position γ.

6. Les chlorures d'acides bibasiques, sous l'influence du benzène en présence du chlorure d'aluminium, n'échangent, dans le premier temps de la réaction qu'un atome de chlore contre un résidu benzénique. Le produit intermédiaire formé, décomposé par l'eau, donne un acide acétonique.

7. J'ai, dans le cours de ce travail, indiqué un nouveau mode de préparation du sulfosuccinyle, et j'ai préparé et analysé les corps suivants :

Phtalamide dissymétrique ;
Phtalimide dissymétrique et son sel argentique ;
Imido-anhydride phtalique ;
Dibenzoyléthane ;
Diphénylsuccinide ;
Acide γ-oxydiphénylbutyrique et son sel de baryum ;
Succinamide dissymétrique ;
Sel argentique de la succinimide dissymétrique ;
Acide succinophénylhydrazique ;
Succinophénylhydrazide dissymétrique ;
Chlorure de malonyle ;
Chlorure d'éthylmalonyle ;

Dibenzoyléthylméthane;
Diméthylbenzoyléthylméthane;
Diéthylbenzoyléthylméthane;
$\alpha\gamma$-triméthylène dibenzoyle;
Acétoxime de cette diacétone;
Acide γ-benzoylbutyrique;
Chlorure de sébacyle;
Anhydride sébacique;
Octométhylène dibenzoyle;
Acide benzoylnonylique.

MÉMOIRE SUR L'ÉCOULEMENT DU SON PAR DES TUYAUX CYLINDRIQUES;

PAR M. V. NEYRENEUF.

INTRODUCTION.

Dans une Note insérée aux *Comptes rendus de l'Académie,* t. XCV, je donnais l'énoncé d'une loi relative à l'écoulement des sons par des tuyaux cylindriques dont le diamètre est peu considérable.

Cette loi est identique à celle établie par Poiseuille pour l'écoulement des fluides par les tuyaux capillaires. Si l'on appelle I l'intensité du son à l'orifice de sortie, l, d, la longueur et le diamètre du tuyau, K une constante fonction de l'intensité de la source sonore et de la nature de la substance formant le tuyau, on peut écrire

$$I = K\frac{d^4}{l}.$$

Les mesures de l et de d ne présentent aucune difficulté particulière; mais il en est autrement de I que nous avons pu évaluer à l'aide d'une *flamme sensible* nouvelle au

fonctionnement de laquelle nous consacrerons d'abord tout un Chapitre.

Il est aussi nécessaire d'étudier les sources de son employées et de se mettre à l'abri des effets de résonance qui interviendraient pour masquer le phénomène et souvent pour en changer le sens. Nous nous appliquerons, dans un second Chapitre, à bien définir les sons dont nous avons fait usage et à indiquer les précautions à prendre pour laisser à leur écoulement un caractère bien défini.

Nous aborderons enfin les déterminations expérimentales faites sur des tuyaux dont variaient la longueur et le diamètre, et nous indiquerons quelques résultats sur la constante K, relatifs à l'influence de la nature de la substance du tuyau.

CHAPITRE I.

DE LA FLAMME SENSIBLE.

Dans un Mémoire *Sur l'écoulement du gaz et sur quelques propriétés des flammes* (1), j'ai signalé la formation d'une flamme sensible par simple ralentissement du jet gazeux qui alimente un bec Bunsen dont les ouvertures latérales sont maintenues closes. J'ai étudié ensuite les propriétés de cette flamme au point de vue acoustique et recherché les procédés les plus propres à lui assurer une sensibilité constante (2).

Soit ABCD (*fig.* 1) un bec Bunsen ordinaire; fermons les prises d'air de la base et, après avoir produit la flamme blanche ordinaire, diminuons graduellement l'ouverture de la prise de gaz, nous verrons successivement :

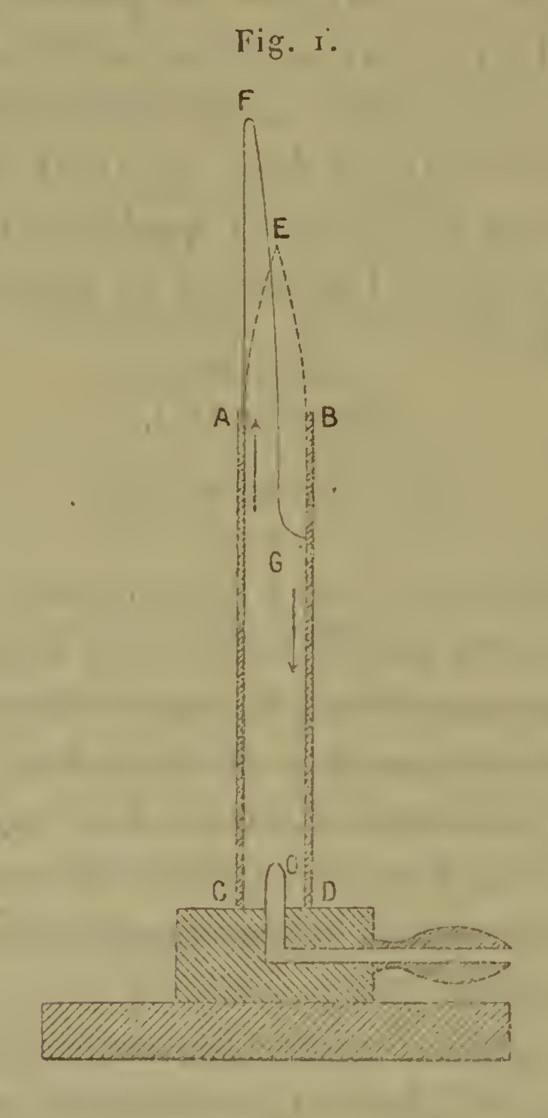
1° La flamme acquérir une instabilité remarquable et courir en quelque sorte en tournoyant tout le long des bords de AB. Elle est déjà sensible, mais de sensibilité in-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIX.
(2) *Mémoires de l'Académie de Caen*, 1882.

verse (Tyndall), c'est-à-dire que l'émission d'un son voisin lui rend la fixité;

2° La flamme se diviser en deux parties, l'une exaltée AF, l'autre rentrante AG alimentée par un courant d'air descendant BG. Les produits de la combustion de cette flamme interne sont entraînés jusqu'à la base CD du bec, comme l'on peut s'en convaincre en employant pour

Fig. 1.



ABCD un tube de verre : on voit alors une buée recouvrir les parois jusqu'à l'extrémité CD. Dans cet état, la flamme est des plus sensibles et, sous l'influence des moindres vibrations sonores, elle prend l'apparence AEB (marquée en ponctué sur la figure) d'une flamme ordinaire;

3° Les deux flammes interne et externe se rapprocher en diminuant de longueur. La sensibilité va dès lors en

s'affaiblissant graduellement, et il faut des sons ou plus intenses ou plus voisins pour rétablir l'apparence AEB;

4° La dépression AGB et la sensibilité disparaître. Une petite flamme brûle alors à plein bec en AB [1].

Voici maintenant les remarques les plus importantes sur la formation et le jeu de la flamme sensible.

a. Rien d'essentiel ne doit être attribué à la combustion; la rentrée de l'air à l'intérieur du bec par B se fait, pour un débit convenable, alors que le gaz et l'air sont en présence à la température ordinaire. Il suffit, pour s'en convaincre, d'enflammer le gaz en le séparant des remous intérieurs par une toile métallique tendue un peu au-dessus de AB. La sensibilité reste complète dans ces conditions, et la flamme se rabat sous l'influence d'un son, brûlant de manière à montrer que le gaz sort à plein bec. Il n'y a pas du reste de rapprochement à faire avec la flamme de Govi, décrite dans le *Journal de Physique*, tome II.

b. La flamme AF extérieure n'agit pas par sa verticalité pour établir, comme dans des expériences mentionnées ailleurs (*voir* ce *Recueil, loc. cit.*), une variation de pression en relation avec des différences de niveau. On peut, en effet, sans inconvénient, l'écraser au moyen d'une plaque métallique ou la diriger horizontalement en couchant le bec.

On se trouve sans doute ici en présence d'une action d'entraînement se rapportant aux expériences de R. Mallet [2] et utilisée journellement dans l'emploi des souffleries à gaz. Signalons cependant une particularité essentielle : les effets ordinaires d'entraînement sont d'autant plus intenses que l'écoulement est plus rapide, tandis que

---

[1] On réussit sans peine ces expériences avec des becs dont le diamètre AB ne soit pas trop petit, 10^{mm}, par exemple.

[2] Journal *l'Institut*, p. 7; 1836.

nous ne les obtenons qu'entre des limites de pression qui ne dépassent pas quelques millimètres d'eau.

c. L'appel de l'air, quand le tube ABCD est bien régulier et l'ouverture O bien centrée, peut se faire également par tout le pourtour de AB. Le plus souvent, à cause d'une légère dyssymétrie, la flamme, refoulée par la rentrée de l'air, jaillit latéralement. Il n'y a pas à se préoccuper de cette dyssymétrie presque toujours existante, et l'on n'obtient plus rien de satisfaisant en donnant au courant de gaz en O une inclinaison marquée sur l'axe de ABCD.

d. D'où vient la sensibilité de la flamme? On songe au cas normal du choc de deux veines qui a permis, pour la première fois à Lecomte, l'observation d'une flamme sensible. Sur les remous nombreux qui animent les couches gazeuses en ABCD, on conçoit facilement qu'un grand nombre de sons puissent agir. On peut même s'attendre, dans des circonstances données, à constater pour certains sons une aptitude plus spéciale. Il suffit, pour s'en convaincre, de se placer à la distance de 1^m, par exemple, du bec et de faire parler successivement un certain nombre de tuyaux. On constate alors l'inertie de quelques-uns, mais cette inertie n'est pas absolue; et elle cède si l'on diminue la distance. Ici encore nous devons constater le peu d'importance de la combustion, car l'action prédominante de certains sons s'accuse encore en adoptant la disposition marquée au paragraphe *a*.

e. Outre l'action sur les veines gazeuses, une autre cause intervient dans la sensibilité, qui sert à expliquer l'efficacité possible de tous les sons et dont nous rend compte la circonstance suivante.

Une fois le rabattement de la flamme produit en AEB, il se maintient pendant toute la durée du son. Nous ne nous trouvons cependant pas dans les circonstances que présentent les veines liquides et les flammes Tyndall, dont les modifications persistantes résultent d'une action conti-

nue, et, quand la combustion se fait à plein bec, il n'y a plus ni veines, ni remous. Il semble que les condensations et les dilatations successives, provenant des ondes sonores, en pénétrant dans le tube ABCD, peuvent être suffisantes pour modifier le débit et le rendre constant par leurs actions concordantes. Une condensation tendra, en effet, à écraser en O notre jet gazeux instable, qui remplira dès lors toute la largeur; une dilatation conduira au même résultat par l'expansion qui l'accompagne, et la flamme, alimentée par des jets alternativement comprimés et distendus, brûlera à plein bec ([1]).

f. Lorsque la flamme est au maximum de sensibilité, le jet gazeux possède la tension maximum pour laquelle se produisent les deux flammes AFG et AGB; à cet état, la plus légère cause favorisant l'écrasement du jet entraîne le retour aux conditions ordinaires. Les deux flammes existent encore pour des pressions moindres; mais alors, comme nous l'avons vu, leurs extrémités se rapprochent et la sensibilité diminue. La pression peut varier de 6^{mm} à 2^{mm} d'eau, sans que la sensibilité usuelle disparaisse, de telle sorte qu'il est commode de régler l'écoulement pour un effet déterminé.

La cause de sensibilité, démontrée au paragraphe *d*, purement accidentelle en comparaison de celle examinée en dernier lieu, nous montre que nous devrons nous borner à étudier des modifications d'intensité d'un même son,

---

([1]) L'observation au manomètre Wiessneg, à alcool méthylique, donne pendant tout le rabattement une diminution sensible de pression pour le gaz. L'introduction de l'air dans le tube ABCD doit, en effet, ralentir le jet gazeux.

La diminution se change en augmentation, si l'expérience est réalisée avec la flamme sensible *inverse* (page 3, n° 1); mais celle-ci rentre dans les conditions ordinaires, et l'augmentation de pression doit être rattachée au refoulement par la flamme. (*Voir* ce Recueil, *loc. cit.*)

On n'observe rien de particulier au miroir tournant, dans la flamme maintenue pleine, pour l'un et l'autre cas.

mais que nous ne pourrons pas comparer les identités de deux sons différents.

g. Nous avons supposé jusqu'ici que l'effet sonore se traduisait par le changement complet d'apparence, représenté en ponctué (*fig*. 1). On peut, il est vrai, disposer, pour qu'il en soit ainsi, ou de l'intensité du son, ou de la distance de la source sonore avec les sons continus. Avec des sons brefs (le choc d'un marteau sur un timbre, par exemple), on obtient soit le rabattement complet, soit un ébranlement, de moins en moins marqué à mesure que l'intensité diminue, dû à un rapprochement des extrémités des flammes F et G. Comme la cause, l'effet est non persistant et la flamme revient après chaque ébranlement à sa configuration première.

Ce sont ces apparences avec les sons brefs que nous avons seules utilisées dans les mesures effectuées; on verra plus loin la raison de ce choix.

Bec à flamme sensible constante. — A mesure que dure la combustion, la flamme rentrante échauffe les parois de ABCD (*fig*. 1). Il en résulte une exaltation croissante des deux flammes qui aboutit bientôt à la presque insensibilité. On peut alors dépasser de beaucoup la pression limite indiquée plus haut (paragraphe *f*), et même donner, sans que les deux flammes cessent d'exister, au débit gazeux son écoulement maximum.

De là deux conditions essentielles à réaliser pour avoir une flamme sensible constante: 1° rendre invariable la température des parois; 2° (condition qu'il serait oiseux de justifier) avoir un jet de gaz bien régulier.

On peut réaliser un écoulement régulier de gaz, en faisant arriver dans le gazomètre un courant constant d'eau fourni par un réservoir à trop-plein. La masse gazeuse ainsi traitée n'est pas à l'abri des variations brusques causées par l'ouverture d'une porte, par des coups de vent ou par des variations barométriques pendant un temps

orageux. Elle ne reste pas d'un jour à l'autre de même composition, ce qui eût permis de rendre les résultats comparables; et il faut, pour chaque série quotidienne d'expériences, changer le réglage de la flamme.

J'ai fait mes premières déterminations avec un gazomètre à écoulement constant; mais j'ai reconnu qu'il était préférable, sauf à opérer de plus fréquents réglages et à se borner à des couples d'expériences rapidement exécutées, de maintenir inaltéré le débit, au moyen d'une grosse poche de caoutchouc installée dans le circuit de distribution d'un vaste laboratoire, à une faible distance de l'ouverture même du bec.

La constance de la température des parois s'obtient en entourant la partie inférieure du tube ABCD d'un manchon dans lequel circule de l'eau froide. Le refroidissement des produits de la combustion de la flamme intérieure entraîne la formation d'eau condensée à laquelle il faut donner un écoulement.

Voici (*fig.* 2) la disposition du bec [1] qui m'a servi le plus souvent dans mes déterminations numériques :

Un tube recourbé ABC, à parois épaisses, d'ouverture A variable, en communication par C avec une prise de gaz au moyen d'un caoutchouc commandé, soit par une pince, soit par un robinet à cadran, est supporté par une monture DEF, mobile autour et le long d'un axe plein G. Il est entouré d'un tube LL, de 8^{mm} de section et de 12^{cm} de longueur, susceptible d'occuper diverses positions le long de la tige AA′ longue de $4^{cm},5$.

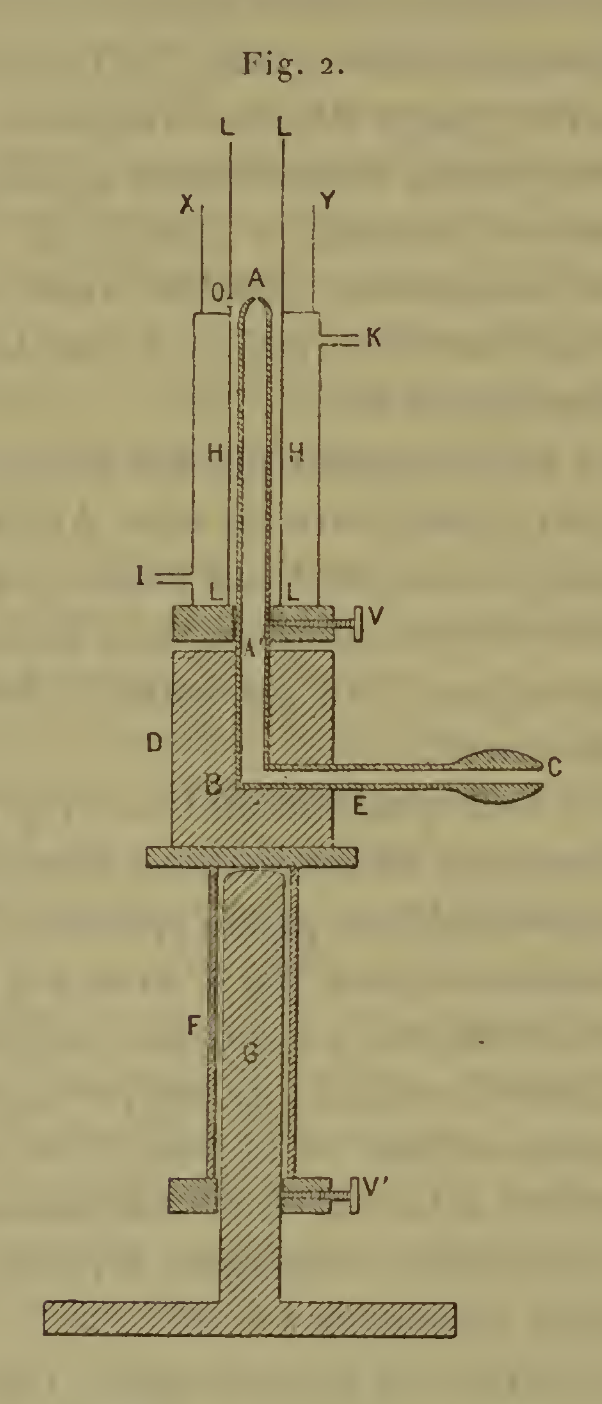
Un manchon HH sert à faire couler l'eau destinée à empêcher l'échauffement de LL; enfin l'eau de condensation, qui est ici en quantité peu considérable, peut s'écouler grâce à une rainure pratiquée dans l'épaisseur de AA′.

---

(1) Il a été construit par M. Ducretet avec son habileté bien connue.

On peut, grâce à cette disposition, établir la flamme au niveau voulu et assurer ses qualités en faisant varier la direction du tube LL par rapport à l'axe du jet, au moyen du mouvement de rotation possible autour de AA'.

Fig. 2.



Je signalerai enfin l'existence d'une petite ouverture O, pratiquée sur le tube LL et que l'on peut laisser à volonté béante ou fermée. Elle est protégée contre les courants d'air extérieurs par un manchon ouvert XY.

L'eau qui alimente le réfrigérant provient d'un flacon de 4^{lit} ou 5^{lit}, et est recueillie dans un récipient de même

capacité. Comme il est nécessaire que l'écoulement soit lent, on voit qu'il n'y a pas de ce chef encombrement.

Pour se servir du bec, on commence par mouiller AA' et la rainure qui s'y trouve pratiquée, pour favoriser l'écoulement de l'eau condensée et aussi afin d'empêcher l'accès de l'air. Puis on produit la flamme, que l'on sensibilise en agissant sur la pince, et que l'on rend bien régulière en modifiant la situation relative des diverses parties. Il faut attendre environ cinq minutes pour que l'équilibre s'établisse convenablement et que l'on ait atteint l'uniformité de température.

On peut avoir ainsi de très bonnes flammes de 6^{cm} à 8^{cm} de longueur. Mais on réalisera des flammes bien plus petites et d'une sensibilité exquise, en laissant béante l'ouverture O. Il y a, dans ce cas, double courant d'air rentrant et intervention d'une veine de plus. Les produits de la combustion interne sont presque tous entraînés au dehors, de sorte que la condensation de la vapeur d'eau est presque nulle. Il est nécessaire de substituer en A une ouverture plus petite que précédemment.

Dans l'un et l'autre cas, nous avons ainsi un instrument de sensibilité déterminée et constante. Mais que de précautions à prendre pour le laisser sous la seule influence de la source sonore à étudier ! Le moindre bruit, le plus petit ébranlement suffisent pour rendre ultra-sensible une flamme paresseuse. Une voiture qui roule dans une rue même éloignée, un chien qui aboie, un perroquet qui crie, forcent à interrompre toute expérience de mesure.

CHAPITRE II.

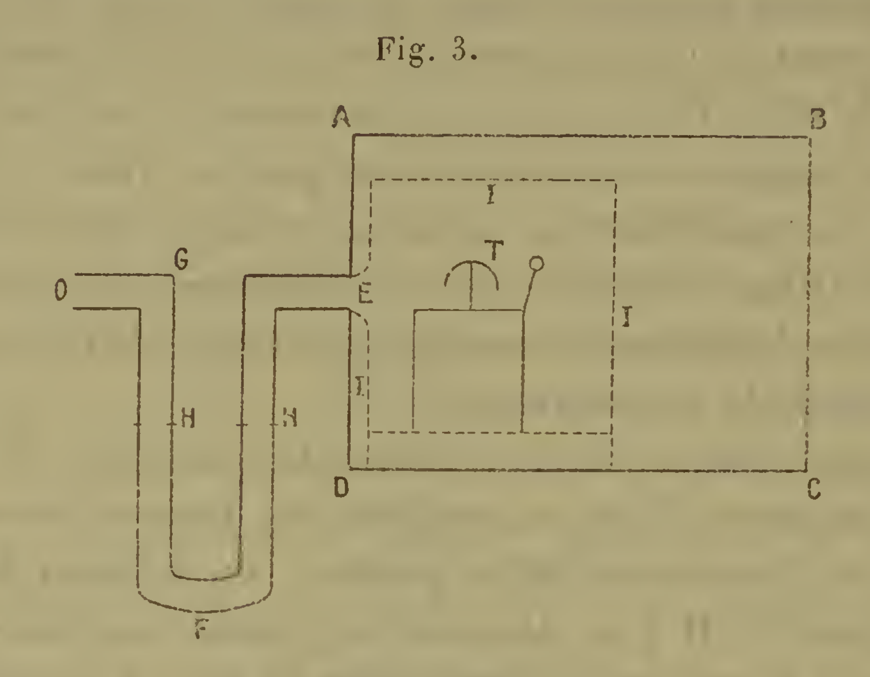
ÉTUDE DE LA SOURCE DE SONS.

Nous avons étudié les sources de sons dans leurs effets essentiels, lorsque les vibrations, produites dans un

espace limité, trouvent pour s'écouler au dehors un tuyau cylindrique.

Nous avons disposé à cet effet une caisse ABCD (*fig.* 3)

Fig. 3.



portant un treillis mécanique II, destiné à maintenir une épaisse couche d'ouate autour de la source sonore. Celles-ci étaient soit de petits tuyaux animés par un courant d'air, soit des timbres choqués par un marteau. Il est nécessaire, dans ce dernier cas, d'espacer les chocs de manière que les effets vibratoires successifs ne puissent pas se superposer et fournir comme un son continu, coupé par des recrudescences périodiques. Il est indispensable aussi, pour que les chocs produisent des effets de même intensité, que le timbre soit revenu au repos, lorsque le marteau le frappe.

Les observations se faisaient soit à l'oreille, soit au moyen d'une flamme sensible fixe. On faisait varier les conditions soit par la manœuvre d'une coulisse HH, soit au moyen d'un tirage pour les tubes droits, en déplaçant alors avec des rails tout le système acoustique.

L'étude des sons continus ne donne rien de particulier. Les résonances se continuent, pour des variations égales à λ, avec des longueurs, en quelque sorte indéfinies. Deux

circonstances, signalées plus loin, sont néanmoins à retenir, établissant une différence avec les sons brefs.

Ce sont ces derniers que j'ai plus spécialement étudiés, au moyen d'un grand nombre de timbres que l'on pouvait successivement disposer en T. Voici les principaux résultats :

1° Le son d'un timbre est complexe, et il se produit, outre la note principale, plusieurs harmoniques dont l'existence est démontrée par les résonances pour des variations de longueur du tuyau. Le nombre de ces harmoniques décroît à mesure que l'acuité augmente. Il est nul pour une longueur d'onde du son fondamental de 98^{mm}. On ne pourrait, dans ces conditions, faire aucune recherche de variations d'intensité par propagation dans un tuyau, puisqu'une faible variation dans les dimensions amènerait le retour de maxima très sensibles dus à la résonance.

2° La forme contournée du tuyau de la figure augmente l'intensité des sons renforcés, moins sensibles avec un tuyau droit.

3° Le renforcement, pour les sons brefs, diffère de celui que produisent les sons continus, dans des conditions en apparence identiques.

Soient, par exemple (*fig.* 4) AB le tuyau d'écoulement dans une des expériences précédentes, CD un tube à tirage inséré en dérivation. Il y aura, dans le cas d'un son bref, renforcement quel que soit CB si $CD = n\lambda$.

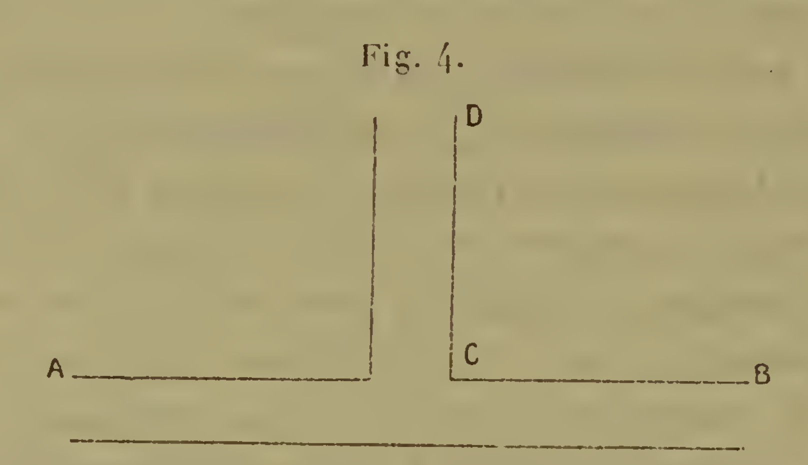
Dans le cas d'un son continu, il faut pour le même résultat que $DC + CB = n\lambda$.

Les choses se passent, dans le transport du son bref, comme lorsqu'on déplace rapidement un diapason vibrant devant l'ouverture d'une cavité de dimensions choisies. Il faut, avec un son continu, qu'un régime régulier s'établisse dans $DC + CB$ considéré comme tuyau unique. Rien

de particulier n'est à signaler quand CD = AB : la longueur de AC paraît elle-même sans influence ([1]).

4° Le volume de l'espace resté libre à l'intérieur du treillis métallique est en relation acoustique avec le tuyau cylindrique, de telle sorte que les résonances peuvent ne pas dépendre seulement de sa longueur. Avec un son con-

Fig. 4.



tinu, on trouvera un retard plus ou moins grand pour le premier λ, comme preuve de l'intervention, dans l'état normal, du mouvement vibratoire de la masse gazeuse du réservoir sonore.

Avec un son bref et présentant, comme ceux du timbre et des plaques, des orientations variables des vibrations, le phénomène est plus complexe. Il peut arriver que, quelle que soit la longueur du tuyau, les résonances disparaissent par suite de l'action simultanée de vibrations directes de phases variables et aussi des différences de chemin parcouru par les ondes réfléchies.

Précisons ce point par une expérience.

Enlevons dans la caisse ABCD (*fig.* 3) ([2]) le treillis métallique et le coton qu'il soutient, et ne laissons qu'un appui pour isoler l'appareil à timbre. Disposons, pour nous mettre à l'abri de toute vibration indirecte, le bec à

([1]) *Voir*, pour plus de détails, *Recherches sur les tuyaux bifurqués* (*Mémoires de l'Académie de Caen*, 1883).

([2]) Ses dimensions sont AB = 30^{cm}, AD = 22^{cm} ; la largeur est de 30^{cm}.

flamme dans une chambre et l'appareil sonore dans une pièce voisine, la communication étant maintenue par une ouverture pratiquée dans la muraille de séparation.

Nous constaterons que la résonance, très nette quand le timbre est voisin de l'ouverture du tuyau, c'est-à-dire quand l'onde principale se présente avec une grande intensité, diminue rapidement à mesure que l'on éloigne le timbre, et devient bientôt comme insensible. A ce moment, si l'on vient à ouvrir la porte de la caisse, elle reparaît, parce que l'on supprime l'effet d'un grand nombre de réflexions intérieures.

On pourra donc, comme je l'ai fait pour les premières déterminations, employer comme source sonore ne donnant pas de résonance sensible, un timbre placé dans une grande caisse et peu voisin de l'ouverture du tuyau dans lequel doit se faire la propagation.

5° Il est clair que, dans la disposition précédente, on perd beaucoup en intensité sonore, et, pour certaines recherches, il est nécessaire d'employer des vibrations d'une assez grande amplitude. On peut, dans ce cas, prendre une caisse plus petite, munir d'un petit cornet acoustique l'ouverture du tuyau, et placer très près le timbre, à la condition de le charger par-dessus et par-dessous avec de la cire à modeler. Le tube à tirage de la *fig.* 3 permet de constater alors un affaiblissement du son qui s'écoule, lorsque le tuyau s'allonge, sans que l'oreille ou la flamme sensible indique un renforcement pour une longueur privilégiée.

Au lieu de timbres chargés, on peut employer utilement soit des timbres fêlés, soit même des fragments de timbre.

6° Il est clair que l'on n'a plus, dans ces dernières conditions, affaire qu'à des bruits proprement dits, constitués par un système complexe de vibrations. Mais rien n'empêchera, en variant beaucoup soit les timbres chargés, soit les fragments de timbre, de rechercher si quelque modifi-

cation est à signaler dans tel ou tel cas. Les déterminations effectuées ont donné les mêmes résultats, sauf cependant dans une expérience avec un tube en caoutchouc, comme on le verra dans le Chapitre suivant.

Remarquons du reste que des recherches de MM. Violle et Vautier (*Annales de Chimie et de Physique,* 1890) il résulte : 1° que l'intensité des sons musicaux ne modifie en rien leur vitesse de propagation ; 2° que la différence de hauteur des sons musicaux est sans influence sur cette vitesse.

Il n'y a donc pas à craindre comme une décomposition par retards successifs des sons élémentaires constituant le son complexe en expérience.

CHAPITRE III.

DÉTERMINATIONS EXPÉRIMENTALES.

PREMIÈRE PARTIE. — Loi des longueurs.

Un timbre complet, vibrant librement, placé dans notre plus vaste caisse mobile sur deux rails, est la source sonore. Un tube cylindrique de longueur déterminée est fixé au moyen d'un bouchon dans une ouverture pratiquée sur une des parois de la caisse. L'autre extrémité du tube débouche dans une vaste pièce contiguë où est installée la flamme sensible, alimentée par un courant gazeux à pression constante. On approche ou l'on éloigne la caisse et le tuyau adhérent jusqu'à ce qu'un effet constant soit obtenu sur la flamme.

On remplace le tuyau précédent par un autre de même diamètre, mais de longueur différente; puis on remet le premier en fonction pour bien s'assurer de la constance de la flamme.

(¹) Une détonation de pistolet, comme dans les expériences de Regnault ou celles plus récentes de MM. Violle et Vautier, doit établir un milieu qui n'est pas plus simple au point du régime vibratoire.

Les déterminations ont été faites par groupes de tuyaux et espacées de telle sorte que la flamme n'avait pas pour les diverses séries la même sensibilité : aussi ne peut-on tirer aucune conséquence relative à l'influence du diamètre de la comparaison des nombres du Tableau suivant :

Expériences avec des tuyaux de cuivre (¹).

Diamètres.	Longueurs.	Distances trouvées.	Distances calculées.
13 mm	1085	75	75
	720	88	92
13 (²)	1085	186	186
	720	228	228
13 (³)	1085	108	109
	720	133	133
18	1100	93	94
	714	116	116
12	1073	64	69
	714	85	85
23	1720	105	110
	980	147	147

La quatrième colonne a été calculée en admettant que l'intensité sonore, à partir de l'ouverture libre du tuyau, varie en raison inverse du carré de la distance, et que l'intensité du son sortant par cette ouverture varie en raison inverse de la longueur parcourue dans le tuyau.

Par exemple, les premiers résultats donnent

$$\frac{1085}{720} = \frac{x^2}{75^2}, \qquad \text{d'où} \qquad x = 91,8;$$

j'avais inscrit 92.

(¹) Dans la Note insérée aux *Comptes rendus*, t. XCV, les nombres de la troisième colonne ont été par erreur intervertis deux à deux.

(²) Correspond à l'emploi d'une flamme très sensible.

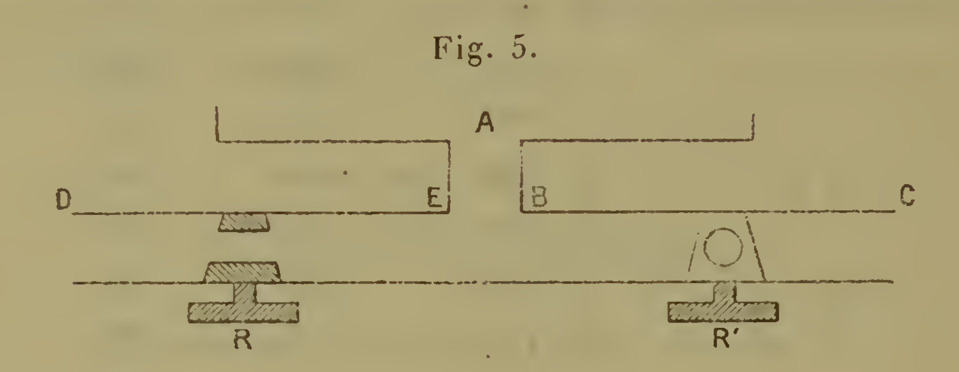
(³) Correspond à l'emploi d'un timbre très aigu.

Nous verrons bientôt une vérification directe de la première loi sur laquelle nous nous sommes appuyé : on peut du reste l'admettre *a priori*.

Les résultats consignés plus haut ont été vérifiés à loisir par deux séries de déterminations, qui se sont prolongées durant des mois entiers, et pour lesquelles ont été employées des flammes variées, aussi bien que les timbres les plus divers.

A cet effet, la caisse représentée (*fig*. 3) portait une tubulure en T (*fig*. 5) munie de deux robinets bien égaux

Fig. 5.



et sur lesquels étaient tracés des repères pour assurer la constance des raccords dans leurs deux positions essentielles.

Deux tuyaux de plomb, coupés dans la même pièce, étaient soudés en D et en C, et courbés avec le plus grand soin, de manière à ne pas présenter de parties anguleuses. Leurs extrémités libres étaient garnies avec deux bouts de cuivre identiques, afin d'éviter, dans la sortie de l'onde, des différences qui auraient pu être la conséquence d'irrégularités à redouter avec un métal aussi mou.

Ces deux bouts, accolés parallèlement l'un à l'autre, étaient fixés symétriquement devant un bec à flamme sensible mobile sur des rails en bois soigneusement graissés [1].

---

[1] J'avais voulu d'abord utiliser, pour les déplacements du bec, la machine à diviser; on aurait eu ainsi des évaluations plus exactes des distances; mais on ne pouvait opérer avec assez de rapidité, et, du reste, le bruit des engrenages avait une influence nuisible.

Dans ces conditions, on ouvrait R′ par exemple et l'on fermait R; le flux sonore passait par la droite de la figure. En ouvrant au contraire R et en fermant R′, on dirigeait les vibrations dans le tuyau de gauche. On mesurait, dans chaque cas, la distance à la flamme sensible telle que le même effet fût obtenu. On revenait ensuite, comme vérification de constance, à la première disposition. On peut faire ainsi rapidement une série de trois déterminations et profiter d'instants où aucune cause extérieure ne trouble les résultats.

J'ai opéré avec des tuyaux dits de 27^{mm} de diamètre, de longueurs 4220^{mm} et 2220^{mm} : les timbres étaient complets, mais rendus mats par de la cire.

Voici quelques résultats donnant une idée de l'approximation que l'on peut obtenir. Ils sont relatifs à des déterminations faites à des époques bien différentes; et chacun représente de 5 à 10 séries faites le même jour et bien concordantes pour les rapports, sinon pour les nombres eux-mêmes.

Distances à la flamme.		Produit par 1,378 de la plus petite.
56	78	77
96	130	132
146	201	201
226	316	311
115 (¹)	160	158
96	132	132
116	162	159
336 (²)	436	463
77 (³)	105	106

1,378 est la racine carrée du rapport des longueurs.

Dans une dernière série de vérifications, faites de la

(¹) Timbre très aigu.

(²) Flamme ultra-sensible.

(³) Le plus grand tuyau a été plus contourné, mais de manière à ne pas présenter de coudes.

même manière, avec des tuyaux du diamètre précédent, mais de longueurs 3480^{mm} et 2100^{mm}, pour lesquels le rapport de la racine carrée est 1, 28, j'ai employé les timbres complets rendus mats précédents et aussi des timbres fêlés et des fragments de timbre. Voici quelques résultats, où figurent les divergences les plus fortes des bonnes séries d'expériences.

Distances à la flamme.		Produit par 1,28 de la plus petite.
120	152	154
95	120	121
175	233	224
225	275	288
138	175	176
160	203	204

Avec six timbres complets mats, deux timbres fêlés et deux fragments de timbre, je n'ai rencontré aucune particularité, qui justifierait, dans le phénomène, une influence particulière à tel ou tel son ou bruit (¹).

DEUXIÈME PARTIE. — Vérification du principe adopté dans nos évaluations.

Cette vérification était importante à faire, pour donner confiance complète en nos résultats, car le principe en lui-même est peu contestable.

On ne peut pas, à cet effet, substituer aux deux tuyaux en plomb deux autres tuyaux égaux en longueur, en laissant ouverts les deux robinets R et R'. Le débit se partageant également entre les deux tubes, il semble qu'en laissant

(¹) La loi établie par ces déterminations s'éloigne beaucoup de celle correspondant à la formule d'Helmholtz $A = A_0 e^{-mx}$, pour l'amplitude d'une onde plane à une distance x de l'origine. Mais nous ferons remarquer que les diamètres de nos tuyaux sont très petits et comme *capillaires,* relativement à ceux que vise la formule vérifiée par MM. Violle et Vautier pour des conduites de 700^{mm} de diamètre.

béantes les deux extrémités, ou en fermant l'une d'elles avec un bouchon, on obtiendra deux intensités dont le rapport sera de 2 à 1. Il n'en est rien, et il suffit, pour s'en convaincre, de vérifier dans ces conditions la loi des longueurs.

On s'aperçoit bien vite de l'influence des tubes annexes sur le rendement. C'est après avoir constaté de grosses irrégularités dans le mode de vérification, qui semblait le plus naturel, que j'ai été amené à l'installation des robinets R et R'.

Pour éloigner toute complication, j'ai disposé, normalement à la paroi de notre grande caisse, deux tubes bien identiques, aussi rapprochés que possible et dont les extrémités ne donnaient à l'intérieur ni saillie ni dépression. Un timbre complet (pour raison de symétrie) recouvert de masses de cire régulièrement disposées, était placé aussi loin que possible des deux ouvertures et bien en face d'elles. Il était facile de s'assurer si, en fermant soit l'une, soit l'autre des extrémités extérieures des tubes, on avait bien, pour des distances égales, la même action sur la flamme placée dans l'axe du système.

On laissait ensuite les deux ouvertures béantes en même temps, et l'on effectuait une nouvelle détermination de la distance. On n'est pas rigoureusement sûr que, dans ce dernier cas, le flux sonore, dans chaque tube, soit identique à celui qui passe, quand on ferme l'un d'eux ; mais, eu égard au volume relatif de la caisse, on peut regarder la différence comme négligeable.

Voici, entre autres vérifications avec nos différents timbres, les résultats obtenus :

Longueur des tubes . . . . $1^{m},75$
Diamètre . . . . 21^{mm}

Distances de la flamme.		Produit par $\sqrt{2}$ de la plus petite.
103	146	145
108	150	152

La première colonne correspond au cas où une seule ouverture reste béante.

La seconde correspond à celui où le son s'échappe par les deux ouvertures.

Il est inutile d'indiquer d'autres nombres aussi satisfaisants obtenus en variant les timbres ou les couples de tuyaux.

TROISIÈME PARTIE. — Loi des diamètres.

Deux cas seraient à distinguer ici, caractérisés par le mode même expérimental.

On pourrait, au lieu de la disposition utilisée pour vérifier la loi des longueurs, relier aux robinets (voir *fig.* 5) deux tubes identiques, mais de diamètres différents. On se rapprocherait ainsi des circonstances dans lesquelles ont opéré Regnault et, depuis, MM. Violle et Vautier. Mes essais, à ce point de vue, ont été nombreux, mais m'ont amené simplement à établir qu'avec nos tubes d'un faible diamètre, la plus petite irrégularité dans le mode d'insertion [1] peut amener de grandes différences de résultats. D'une manière générale, c'est le tube le plus gros qui possède le flux sonore le plus intense ; mais, quant à une loi précise, il m'a été impossible d'en trouver l'expression.

Bornons-nous au cas plus simple analogue à celui que nous venons de traiter, et déterminons l'action sur la flamme sensible de deux tubes identiques, sauf pour le diamètre, implantés très près l'un de l'autre, normalement sur l'une des parois de notre grande caisse. On pourra, de peur de quelque erreur de dyssymétrie, intervertir la disposition des deux tuyaux.

Voici le Tableau résumé de couples d'expériences réali-

---

[1] Il faudrait, pour les deux tubes de diamètre différent, faire arriver le flux sonore d'une manière bien symétrique par l'extrémité de chaque robinet et de telle sorte que la détente se produisît des deux côtés, sans retour possible en arrière, par suite, par exemple, d'une saillie interne du tube du robinet.

sées un grand nombre de fois et avec des timbres différents. On n'obtient pas, bien entendu, toujours les mêmes distances, mais leurs rapports donnent toujours des vérifications satisfaisantes. Ces distances se mesurent d'une manière assez approchée, eu égard à la faible valeur des diamètres, en évaluant l'intervalle qui sépare le centre de chaque ouverture du centre même du bec.

Tubes de laiton de longueur uniforme $1^{m},75$.

Diamètres.	Moyenne du rapport des distances.	Rapport du carré des diamètres.
26 / 20	1,67	1,69
25 / 22	1,30	1,34
26 / 24	1,21	1,17
25 / 20	1,56	1,56
25 / 21	1,41	1,416
25 / 18	1,95	1,90
24 / 20	1,40	1,44

Quelques essais avec des tubes de plus petite ouverture ont montré des irrégularités que l'on doit attribuer en partie à la grandeur relative de l'erreur d'évaluation des diamètres, mais surtout à la difficulté de réaliser d'une façon satisfaisante les conditions d'insertion signalées plus haut.

La loi se retrouve, en effet, en opérant successivement avec de petits tuyaux que l'on dispose l'un après l'autre sur la même ouverture. Il vaut mieux ici, comme pour les premières déterminations relatives à la loi des longueurs,

laisser la flamme fixe et faire mouvoir le système acoustique. Le temps du remplacement d'un tube par un autre est trop grand pour ne pas ménager autant que possible la constance de la flamme.

Voici les résultats obtenus : on a utilisé la disposition générale indiquée plus haut; la flamme et l'appareil à timbre étaient dans deux pièces contiguës.

		Distances de la flamme	
Diamètres.	Longueurs.	trouvées.	calculées.
mm 8........	715	107	100
6........	715	56	
12........	715	251	248
8........	715	110	
16........	1500	158	155
12........	1500	87	
17........	1500	196	196
13........	1500	115	
18........	715	550	578
12........	715	260	

Avec des tubes de verre, je n'ai, dans aucun cas, trouvé de résultats satisfaisants. Il est bien rare, en effet, d'en rencontrer qui soient bien cylindriques. Le plus grand nombre accuse une forme conique bien marquée qui doit influencer le mode de propagation et l'intensité du flux vibratoire.

Nous pouvons donc, en considérant l'écoulement du son dans les conditions définies, écrire

$$I = K\frac{d^4}{l},$$

formule applicable essentiellement aux tubes dont le diamètre ne dépasse pas 26mm.

QUATRIÈME PARTIE. — Recherches sur K.

K doit dépendre de l'intensité de la source correspondant à la pression dans l'écoulement des fluides; je n'ai fait aucune recherche dans ce sens.

K peut dépendre aussi de l'état physique de la surface interne et de la nature même des tuyaux : c'est ce que nous allons examiner.

L'influence de l'état de la surface interne est insensible. On peut le constater par l'emploi de deux tubes de cuivre bien identiques, dont l'un a la surface rendue mate par le séjour à l'intérieur d'acide azotique étendu, ou rugueuse par de la poussière très fine de craie.

Quant à la nature de la substance, on peut se rendre compte de son action par les deux séries d'expériences suivantes faites sur le plomb, le laiton et le caoutchouc.

Deux tuyaux, l'un de plomb, l'autre de caoutchouc, de même longueur ($1^m,75$) et sensiblement de même diamètre (27^{mm}), ont été insérés sur les tubes à robinet (voir *fig.* 5). Les perturbations à redouter, signalées à propos de la loi des diamètres, sont ici de même ordre, et les différences constatées résulteront uniquement de la nature de la paroi. D'une manière générale, le flux transmis par le tuyau en caoutchouc est moins intense que celui transmis par le tuyau en plomb; mais le rapport des intensités n'est pas constant. Il varie avec les divers timbres chargés ou fêlés; il varie pour un même timbre avec la force du choc du marteau.

J'ai obtenu, dans les différents cas, pour les distances à la flamme, des rapports variant de 1,15 à 1,81, avec une augmentation très nette, lorsqu'en faisant varier la position de repos du marteau on rendait le choc plus énergique. Il semble donc que les parois de caoutchouc absorbent une partie des vibrations sonores et que l'amplitude de ces dernières favorise l'absorption.

Une autre action possible ressortira des résultats de la seconde série d'expériences.

J'ai fait faire trois tuyaux droits de $1^m,50$ de longueur et de 20^{mm} de diamètre. L'un est en laiton; le deuxième est en plomb, tiré sur mandrin de manière à avoir une section bien régulière et protégé contre toute flexion par une enveloppe métallique; le dernier est en caoutchouc maintenu rigide par le même artifice.

Ces trois tubes ont été comparés deux à deux par la disposition adoptée pour la loi des diamètres, avec les plus grands soins relativement à leur mode d'insertion, eu égard surtout à la grande différence d'épaisseur qu'ils présentent.

Je n'ai constaté aucune différence dans l'intensité du flux sonore pour le laiton et pour le plomb.

Il en a été autrement pour le laiton et le caoutchouc, et je transcris ici une série de mesures faites le même jour, et où se trouvent marquées les circonstances essentielles qui peuvent se produire.

Distance à la flamme.

Laiton.	Caoutchouc.	Support.
mm	mm	
110	58	1,89
95	50	1,90
110	55	2
110	20	5,5

La première détermination a été faite avec un petit fragment de timbre;

La deuxième avec un petit timbre chargé;

La troisième avec un gros timbre fêlé;

La quatrième avec un gros timbre complet chargé.

On voit que les trois premiers résultats sont assez concordants et que l'on trouve sensiblement 2 pour le rapport des distances.

Le phénomène d'affaiblissement, que donne le gros timbre chargé, est des plus remarquables et très nettement sensible à l'oreille. Il reste constant quelle que soit la charge du timbre.

Y a-t-il absorption spéciale des vibrations par les parois, ou antagonisme presque complet entre les vibrations du milieu air et celles du milieu enveloppe caoutchouc? L'étouffement du son se produit-il à l'insertion même du tuyau, comme résultat de l'ébranlement sonore communiqué à l'anneau assez épais formant portion de paroi? Je n'ai point étudié la question, me contentant de retenir le résultat obtenu pour les substances solides, telles que le laiton et le plomb.

SUR LE DOSAGE DE L'AZOTE DANS LES TERRES ARABLES PAR LA MÉTHODE DE KJELDAHL;

PAR M. J.-A. MULLER.

Depuis l'époque de sa découverte, la nouvelle méthode de dosage de l'azote dans les composés organiques, dont le principe est dû à Kjeldahl, a été notablement perfectionnée. Kjeldahl (1) employait d'abord un oxydant énergique, le permanganate de potasse, pour obtenir une destruction plus rapide et plus complète de la matière organique azotée en présence de l'acide sulfurique concentré. La plupart des chimistes qui se sont occupés de perfectionner la méthode de Kjeldahl ont reconnu que cette oxydation énergique était en général inutile et ont plutôt cherché à maintenir réducteur ou hydrogénant le milieu où la matière azotée doit se détruire en abandonnant son azote à

(1) *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. XXII, p. 366.

l'état d'ammoniaque. D'après Carl Arnold ([1]), l'addition d'acide benzoïque, de sucre, de sulfates de mercure et de cuivre, au mélange du corps azoté et d'acide sulfurique fumant, permet de doser l'azote des nitrodérivés, des composés cyanés et des alcaloïdes; dans ce cas, il faut avoir soin, après l'attaque, de précipiter, à l'état de sulfures, les métaux introduits dans le mélange.

Pour certains corps azotés et suffisamment hydrogénés, qui renferment surtout de l'azote sous la forme de composés amidés, il ne paraît même pas nécessaire d'ajouter un réducteur supplémentaire, ni de sels métalliques. Ainsi, M. Ch. Viollette ([2]), en chauffant dans un ballon à long col 2^{gr} d'un tourteau provenant des résidus de la fermentation du maïs, avec 25^{cc} d'acide sulfurique fumant, pendant vingt-quatre heures, a obtenu le même pour cent d'azote que par la méthode de Dumas ou par la chaux sodée.

Cependant on n'a pas encore fait d'essais suivis pour appliquer la méthode de Kjeldahl aux dosages d'azote dans les terres arables. J'ai essayé de combler cette lacune en faisant une série de déterminations comparatives d'azote par la méthode de Kjeldahl et par la chaux sodée, sur différentes espèces de terres.

La principale difficulté que j'aie rencontrée dans ces expériences était le chauffage régulier du mélange d'acide sulfurique fumant et de terre; cette dernière, en effet, se dépose en grande partie au fond du vase où se fait l'attaque et si l'on chauffe alors ce mélange, même à l'aide d'un bec à couronne, le dépôt se trouve surchauffé, tandis que la masse surnageante n'arrive pas à une température assez élevée pour permettre à la réaction de s'achever. Afin d'obvier à cet inconvénient, j'ai imaginé de chauffer

---

([1]) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XIX, p. 852 (1886).

([2]) *Comptes rendus de l'Academie des Sciences*, t. CVIII, p. 182.

le matras d'essayeur, qui me servait à ces déterminations, dans une petite étuve formée d'un cylindre droit, vertical, en clinquant ou en cuivre mince, dont la base supérieure est recouverte d'une plaque de clinquant percée d'un trou qui livre passage au col du matras; tandis que la base inférieure, c'est-à-dire celle qui est chauffée directement, est fermée par un couvercle plein, garni à l'intérieur d'une couche assez épaisse d'amiante formant écran. Ce premier cylindre est entouré d'un second cylindre concentrique et l'espace annulaire est parcouru par un courant de gaz chauds fournis par un bec à couronne ou un Bunsen.

En chauffant mon matras dans cette étuve, j'arrivais bien à une répartition de la chaleur sensiblement égale dans toute la masse du mélange; mais les gouttelettes d'acide sulfurique qui se condensaient dans les parties froides du col amenaient parfois la rupture du verre, quand elles coulaient le long des parois jusqu'aux parties chaudes du matras. Pour empêcher ce reflux d'acide condensé, qui n'arrive du reste que vers la fin de l'opération, alors qu'il faut chauffer plus fort, je courbe maintenant le col de mes matras au voisinage de la panse et j'engage ce col, légèrement incliné vers le bas, dans un petit ballon destiné à recevoir les quelques gouttes d'acide sulfurique qui se volatilisent pendant l'opération; le ballon est maintenu fixe dans une pince.

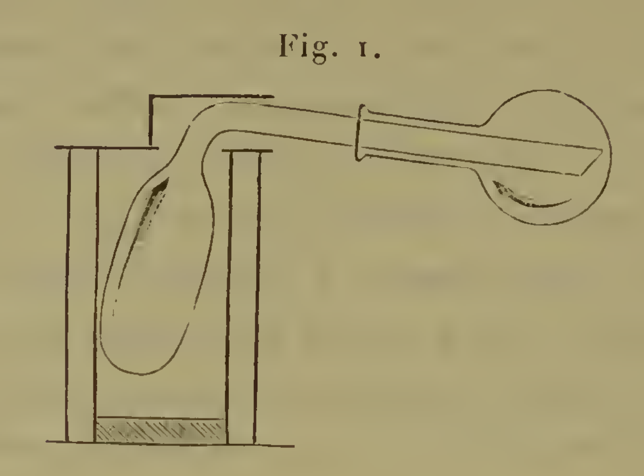
La figure ci-après permet de se rendre un compte plus exact des explications qui précèdent.

Les matras d'essayeur qui me servent à effectuer les dosages d'azote ont environ 75^{cc} de capacité; la courbure du col de chaque matras est préservée du refroidissement par un petit chapiteau en clinquant, comme l'indique la figure.

Les étuves ont les dimensions suivantes : hauteur 12^{cm}; diamètre du cylindre intérieur, $5^{cm},5$; diamètre du cylindre

extérieur, $7^{cm},5$. Ces étuves reposent sur des triangles en gros fil de fer et sont chauffées soit par un bec à couronne

Fig. 1.



soit par un bec Bunsen, suivant la température qu'il s'agit d'obtenir.

J'ai fait un certain nombre d'essais pour déterminer le meilleur rapport à employer entre l'acide sulfurique fumant et la terre à analyser; je me suis arrêté aux proportions suivantes :

Terre fine séchée dans le vide sec....	15^{gr}
Acide sulfurique fumant............	30^{cc}

Il faut, en outre, ajouter à ce mélange environ $0^{gr},3$ d'acide stéarique pur ou mieux d'acide benzoïque, dont l'utilité est démontrée par les expériences rapportées plus loin.

Quand la terre à analyser n'est pas calcaire, ce qui est un cas assez fréquent en Algérie, on peut ajouter l'acide sulfurique en deux fois : on versera d'abord 20^{cc} d'acide, puis, après agitation, on ajoutera encore le contenu d'une pipette de 10^{cc}, en ayant soin de faire couler le liquide de façon à nettoyer le col du matras. Mais si la terre est calcaire, il faut ajouter l'acide fumant par petites portions à la fois, 5^{cc} par exemple, et attendre, avant de faire une nouvelle addition d'acide, que le dégagement gazeux ait sensiblement cessé.

Une terre renfermant plus de 30 ou 40 pour 100 de carbonate de chaux doit être traitée préalablement, dans une capsule en porcelaine, par un faible excès d'acide sulfurique pur et dilué; le mélange est ensuite évaporé à sec, au bain-marie, puis le résidu est chauffé à l'étuve, à 110°; la masse est alors pulvérisée, introduite dans le matras à col recourbé, additionnée de $0^{gr},3$ d'acide benzoïque et de 30^{cc} d'acide fumant, comme il a été dit plus haut.

Dans tous les cas, il faut chauffer jusqu'à ce que le contenu du matras soit devenu blanc [1]. On commence par chauffer très doucement, puis on élève peu à peu la température; à la fin, on chauffe assez fortement pour distiller environ $1^{cc},5$ d'acide sulfurique. L'opération dure de douze à dix-huit heures; elle peut être interrompue sans inconvénient. Quand l'attaque est terminée, on reprend la masse refroidie par de l'eau rigoureusement privée d'ammoniaque [2]; on filtre dans un ballon, on lave sur le filtre jusqu'à ce que le volume du liquide filtré soit environ de 350^{cc}; puis on ajoute un excès de lessive de soude [3], à 50° B. (4^{cc} à 5^{cc} de plus qu'il n'en faut pour neutraliser les 30^{cc} d'acide fumant employé), et quelques morceaux de pierre ponce, pour faciliter l'ébullition. Le

---

(1) Avec les terres ferrugineuses que j'ai analysées, le fond du matras était parfois un peu rougeâtre : ce qui était dû à une légère surchauffe. Cependant, dans ce cas, le dosage donnait quand même un résultat satisfaisant.

(2) Je me servais d'eau distillée additionnée de quelques gouttes de lessive de soude et bouillie assez longtemps pour en réduire le volume d'un quart environ; cette eau était ensuite neutralisée avec de l'acide sulfurique pur.

(3) Pour préparer cette lessive, on ajoute peu à peu un poids déterminé de soude en plaques dans de l'eau chaude contenue dans un chaudron en fonte; on fait bouillir pour réduire au volume voulu, on laisse refroidir et l'on coule la lessive obtenue dans un flacon qui est ensuite abandonné, à la température ordinaire, pendant plusieurs semaines, afin de permettre aux sels en suspension de se déposer : la lessive claire surnageante ne renferme que des traces de carbonate de soude.

ballon est alors mis en communication avec un serpentin refroidi; le liquide distillé est reçu dans un matras conique, fermé par un bouchon à deux trous dont l'un livre passage à l'extrémité du serpentin, et l'autre à un tube de dégagement qui plonge dans un petit flacon contenant de l'eau. Le col du ballon doit être incliné vers le serpentin pour éviter l'entraînement des projections de liquide alcalin; ce ballon repose sur deux ou trois toiles métalliques et on le chauffe à l'aide d'un bec à couronne. L'ébullition est ainsi parfaitement régulière.

On distille 170^{cc} à 180^{cc} en trois heures et demie à quatre heures.

Le liquide distillé, additionné de quelques gouttes de tournesol violet, est titré à l'aide d'une solution d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique dont 1^{cc} correspond à $0^{gr},001$ d'azote.

Pour doser l'azote par la chaux sodée, je mélangeais 15^{gr} de terre fine, séchée dans le vide sec et additionnée d'un peu de sucre, avec 30^{gr} de chaux sodée en poudre; le fond du tube contenait un peu de chaux sodée humide, que l'on chauffait, à la fin de l'opération, en même temps que l'on faisait passer un courant d'hydrogène pur et que l'on élevait peu à peu la température du tube jusqu'au rouge net.

Le contenu du tube de Will et Warrentrapp était ensuite distillé, après addition d'eau et de soude, dans le même appareil que celui qui me servait aux dosages d'azote par la méthode de Kjeldahl; la distillation et le titrage se faisaient aussi dans les mêmes conditions.

Des essais à blanc, effectués dans les mêmes conditions que les dosages d'azote, ont du reste permis de déterminer les corrections à faire subir aux nombres obtenus par l'une et l'autre méthode. La chaux sodée, chauffée avec du sucre pur, a donné $0^{gr},0002$ d'azote pour un poids total de 55^{gr} de chaux sodée contenue dans le tube. L'acide

sulfurique fumant m'a donné 0gr,0011 d'azote ammoniacal pour un volume de 30cc.

Voici maintenant, toutes corrections faites, les résultats des dosages comparatifs dont il s'agit. Les terres qui ont servi à faire ces expériences ne renfermaient pas de nitrates ou n'en renfermaient que des traces (0gr,0003 d'azote nitrique par kilogramme, au maximum).

Dosages comparatifs d'azote dans les terres arables, par la chaux sodée et par la méthode de Kjeldahl.

	Azote, en milligrammes, sur 15gr,			
		par la méthode de Kjeldahl,		
Nature des terres.	par la chaux sodée.	sans réducteur.	avec 0gr,3 d'acide stéarique.	avec 0gr,3 d'acide benzoïque.
	mgr	mgr	mgr	mgr
1. Terre argilo-schisteuse et gneissique, non calcaire.	4,67 (1)	»	4,66	»
2. Terre argilo-schisteuse et gneissique, non calcaire..........	18,10	16,91	»	»
3. Terre argilo-schisteuse et gneissique, non calcaire...........	15,25	14,80	»	»
4. Même terre, très meuble......	20,30	»	19,60	»
5. Terre analogue, renfermant des débris de racines............	20,97	20,83	»	»
6. Terre argileuse, non calcaire..	15,65	14,53	14,34	»
7. Terre noire de la même région (sous-sol à 0m,70).	23,26	21,90	22,94 (2)	
8. Autre terre noire, non calcaire (sous-sol à 0m,50)..........	23,15	»	20,85	22,30
9. Terre calcaire à 19,34 pour 100, $CaCO^3 + MgCO^3$............	25,10	»	24,00	24,94
10. Terre calcaire à 54,5 pour 100, $CaCO^3 + MgCO^3$............	15,30	»	15,20	»
11. Terre sablonneuse, non calcaire....................	4,50	»	4,37	»

(1) Une seconde détermination m'a donné 4mgr,60.
(2) Avec une addition de 0gr,6 d'acide stéarique, j'ai obtenu 22mgr,68.

Les nombres consignés sur ce Tableau prouvent que la méthode de Kjeldahl, appliquée au dosage de l'azote dans les terres arables, donne, en général, un résultat inférieur à celui obtenu avec la chaux sodée. Ces chiffres nous montrent également qu'il est indispensable d'ajouter un peu d'acide benzoïque au mélange de terre et d'acide sulfurique fumant; car, si, dans certains cas, le mélange chauffé seul ou en présence d'un peu d'acide stéarique peut donner un résultat très satisfaisant, il en est d'autres où la différence entre les deux modes de dosage peut s'élever jusqu'à $0^{gr},0023$.

Les dosages comparatifs d'azote rapportés sur le Tableau précédent ont, en général, été effectués simultanément, ou à peu de jours d'intervalle. Il y a cependant exception pour le second dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl (en présence de $0^{gr},3$ d'acide stéarique), qui se rapporte à la terre n° 6, et qui n'a donné que $14^{mgr},34$ d'azote, alors que le premier dosage, fait sans addition d'acide stéarique ou d'acide benzoïque, en a donné $14^{mgr},53$. Cette anomalie ne paraît explicable qu'à la condition d'admettre que la terre en question a perdu un peu d'azote pendant les six semaines qui se sont écoulées entre les deux dosages. J'ai, du reste, constaté une perte semblable sur deux terres séchées au soleil et conservées dans des flacons bouchés, mais contenant de l'air, en y dosant l'azote, par la chaux sodée, à plusieurs mois d'intervalle.

On sait, d'après les expériences de MM. Berthelot et André (1), que la quantité d'azote d'une terre reste invariable quand on la conserve, à l'état sec et en poudre, dans des flacons hermétiquement clos, en présence d'une atmosphère d'acide carbonique pur.

En résumé, on peut conclure des déterminations compa-

(1) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, t. CVII, p. 853-854.

ratives qui précèdent, que les dosages d'azote, dans les terres arables, par la méthode de Kjeldahl, donnent, en se plaçant dans les meilleures conditions indiquées plus haut, les mêmes nombres que la chaux sodée, à $0^{gr},04$ près, en moyenne, par kilogramme de terre sèche. Cette nouvelle méthode a d'ailleurs, sur l'ancienne, l'avantage de ne pas exiger, pour ainsi dire, de surveillance et de permettre de mener de front plusieurs dosages.

SUR LES COMBINAISONS FORMÉES PAR L'ANILINE AVEC LES ACIDES CHROMIQUE, CHLORIQUE ET PERCHLORIQUE;

Par MM. Ch. GIRARD et L. L'HÔTE.

L'aniline est une base organique susceptible de s'unir avec la plupart des acides en formant des composés cristallisés analogues aux sels ammoniacaux par leur constitution.

Ainsi les acides sulfurique, chlorhydrique, azotique, arsénique peuvent se combiner directement avec l'aniline.

Chromate d'aniline. — Lorsqu'on fait réagir l'acide chromique sur l'aniline, on n'obtient pas de chromate défini. La température s'élève rapidement et la réaction est très vive; il y a réduction de l'acide chromique et transformation de l'aniline en produits oxydés. Pour préparer un chromate d'aniline, il faut opérer par double décomposition. Nous avons fait réagir successivement le chromate de potasse et le bichromate sur un sel d'aniline : le chromate neutre n'a pas donné de sel bien caractérisé, mais le bichromate, au contraire, a fourni une combinaison parfaitement cristallisée.

Il est important de préciser les conditions nécessaires à

la formation de ce chromate d'aniline. On prend des solutions saturées de bichromate de potasse et de chlorhydrate d'aniline, aussi froides que possible, qu'on mélange à volumes égaux. On assiste alors à la formation de nombreux cristaux jaunes qui remplissent la solution. La masse cristalline est immédiatement jetée sur un entonnoir en relation avec la trompe à eau. Les cristaux égouttés, lavés avec une petite quantité d'eau, sont rapidement débarrassés du chlorure de potassium qui les imprègne. Le sel, étendu sur une plaque de porcelaine dégourdie, est desséché dans le vide sur l'acide sulfurique.

En substituant au bichromate de potasse le bichromate de soude, de chaux ou d'ammoniaque, on observe une réaction analogue, avec production de chromate cristallisé.

Nous avons soumis ce sel purifié à l'analyse. Le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote ont été dosés par les méthodes ordinaires de l'analyse organique. Le chrome a été pesé à l'état de sesquioxyde, en prenant certaines précautions. En effet, ce sel déflagrant à une température peu élevée, il n'est pas possible d'obtenir le sesquioxyde de chrome par simple calcination : on s'exposerait à une perte très sensible de métal. On met dans un creuset de platine $0^{gr},5$ de chromate qu'on recouvre de 10^{cc} d'acide sulfurique dilué au $\frac{1}{10}$. Le mélange, évaporé à sec, puis chauffé progressivement jusqu'au rouge vif, laisse du sesquioxyde de chrome pur.

Voici les chiffres trouvés :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone.....	36,16	35,72	C^{12}...	35,56
Hydrogène...	3,98	3,77	H^8....	3,96
Azote	6,55	6,67	Az ...	6,91
Oxygène.....	27,37	27,91	O^7....	27,65
Chrome	25,94	25,93	Cr^2...	25,92
	100,00	100,00		100,00

Ce chromate répond bien à la formule du bichromate d'aniline. L'équation suivante rend compte de la formation de ce sel :

$$C^{12}H^{7}Az, HCl + KO, 2CrO^{3} = C^{12}H^{7}Az, 2CrO^{3}, HO + KCl$$

ou

$$= C^{12}H^{4}(AzH^{3}), 2CrO^{3}, HO + KCl.$$

Les principaux caractères du bichromate d'aniline sont les suivants :

Ce sel cristallise en prismes clinorhombiques présentant à leur surface l'aspect de feuilles de fougère et agissant fortement sur la lumière polarisée. Il est peu soluble dans l'eau froide. A la température de 15°, 1^{lit} d'eau dissout $4^{\text{gr}},63$ de bichromate d'aniline. Il est décomposé par l'eau bouillante. A l'état humide, il est profondément altéré par l'air et la lumière. A l'état sec, il n'éprouve aucune modification. Il est très peu soluble dans l'alcool qu'il transforme peu à peu en aldéhyde.

Le bichromate d'aniline, chauffé à une température peu élevée, se décompose. Projeté sur un bain de mercure porté à la température de 108°, il brûle et laisse un résidu formé d'oxyde de chrome. Il brûle également en présence d'un corps enflammé ou bien lorsqu'il est soumis au choc du marteau sur l'enclume.

Mouillé avec de l'acide nitrique fumant, il brûle avec flamme. Avec l'acide sulfurique concentré, il brûle comme le cuivre pyrophorique. La solution de ce bichromate, traitée par un alcali, puis agitée avec de l'éther ou de la benzine, abandonne de l'aniline à ces dissolvants. La solution de ce sel donne, avec l'hypochlorite de chaux, la coloration violette caractéristique des sels d'aniline.

Le bichromate d'aniline, traité par l'eau chaude, engendre diverses matières colorantes violettes, semblables à la mauvéine (violet Perkin). De même, en faisant réagir

le chlorhydrate d'aniline et l'aniline en excès sur le bichromate d'aniline, on obtient plusieurs produits colorés analogues par leurs nuances à la violaniline et à l'induline.

Chlorate d'aniline. — Ce sel a été seulement signalé par M. Ditte (*Comptes rendus*, t. CV, p. 815).

On peut combiner directement l'acide chlorique et l'aniline. Si l'on verse dans de l'aniline incolore de l'acide chlorique, on obtient immédiatement un précipité formé d'aiguilles cristallines qui peut être séché sur le biscuit de porcelaine à une température peu élevée; vers 20°, le chlorate se décompose spontanément et brûle en laissant un résidu charbonneux.

Le chlorate d'aniline est susceptible d'être préparé en assez grande quantité par double décomposition, en faisant réagir le chlorate de soude sur le chlorhydrate d'aniline à équivalents égaux.

Le chlorhydrate d'aniline est un sel à réaction acide. Le sel blanc cristallisé du commerce renferme une forte proportion d'acide chlorhydrique libre qu'il est nécessaire de neutraliser si l'on veut obtenir du chlorate pur. Sans cette précaution, le chlorate d'aniline s'altère rapidement et précipite par le nitrate d'argent. A cet effet, on dissout 100^{gr} de chlorhydrate d'aniline dans 200^{cc} d'eau; la dissolution est agitée avec de l'aniline jusqu'à ce que le papier congo ne bleuisse plus ([1]). Dans la dissolution refroidie, on ajoute 82^{gr} de chlorate de soude dissous dans 125^{cc} d'eau. Par l'agitation, le mélange se prend en une masse cristalline blanche, qui est jetée sur un entonnoir entouré de glace et en relation avec la trompe à eau. Le sel, débarrassé de l'eau mère, est lavé avec de petites quantités d'eau

([1]) Le rouge congo est un produit azoïque dérivé de la benzidine et de l'érythrosine. C'est une matière colorante qui vire facilement au violet avec les acides et qui n'est pas impressionnée par les sels acides en l'absence d'acide libre.

distillée, jusqu'à ce que la liqueur qui s'écoule n'accuse plus de chlorure avec le nitrate d'argent. En cet état, le sel humide mis sur la porcelaine dégourdie ne tarde pas à se colorer et à éprouver une décomposition.

Pour éviter l'altération du chlorate et procéder à son analyse, il est nécessaire de prendre certaines précautions. Le sel, mis dans une capsule de platine, est recouvert d'oxyde de cuivre pur (obtenu par la calcination du nitrate). Pour 1 partie de chlorate, on met environ 10 parties d'oxyde de cuivre. La capsule est placée dans un dessiccateur à acide sulfurique. On agite souvent le mélange avec une spatule, pour rendre le produit homogène. Au bout de plusieurs jours, on procède à l'analyse complète du mélange. On dose le carbone, l'hydrogène et l'oxygène en brûlant un poids déterminé de matière dans un courant d'oxygène avec les précautions recommandées pour l'analyse organique. L'azote est dosé en volume par le procédé de Dumas. Le chlore est pesé à l'état de chlorure d'argent (calcination de la matière avec de la chaux pure); enfin l'oxyde de cuivre est déterminé par les procédés ordinaires de l'analyse minérale.

En défalquant de l'analyse totale la proportion d'oxyde de cuivre, on obtient par le calcul la composition du chlorate.

Voici les chiffres trouvés :

			Théorie.
Carbone.....	40,38	C^{12}...	40,57
Hydrogène...	4,46	H^8....	4,51
Azote........	7,42	Az ...	7,89
Chlore.......	19,87	Cl....	19,98
Oxygène.....	27,87	O^6....	27,05
	100,00		100,00

Le chlorate d'aniline séché sur la porcelaine et examiné rapidement présente les caractères suivants :

Ce sel est très soluble dans l'eau; il s'enflamme lorsqu'il est mouillé avec l'acide azotique fumant et l'acide sulfurique monohydraté.

L'acide nitrique ordinaire et l'acide chlorhydrique réagissent sur le chlorate sans l'enflammer en donnant des produits colorés.

Perchlorate d'aniline. — Ce sel peut également être préparé directement en faisant réagir l'acide perchlorique sur l'aniline. Le produit, séché sur la porcelaine, apparaît en lamelles brillantes.

Le perchlorate ne subit aucune altération à l'air. On peut l'obtenir par double décomposition en faisant réagir le perchlorate de soude (30^{gr} dissous dans 15^{cc} d'eau) sur le chlorhydrate d'aniline (30^{gr} dissous dans 60^{cc} d'eau) préalablement neutralisé par l'aniline. Le sel, lavé sur un entonnoir, puis séché, est conservé dans un flacon.

Soumis à l'analyse, il a donné :

		Théorie.	
Carbone.....	37,18	C^{12}...	37,22
Hydrogène...	4,26	H^8....	4,14
Azote........	7,18	Az...	7,23
Chlore.......	18,41	Cl....	18,33
Oxygène.....	32,97	O^8....	33,08
	100,00		100,00

Le perchlorate d'aniline est un sel très stable à la température ordinaire. Chauffé dans un tube, il déflagre et donne un dépôt de charbon. Frappé sur l'enclume, il détone. Mouillé avec l'acide nitrique fumant, il s'enflamme. L'acide nitrique ordinaire et l'acide sulfurique concentré ne l'altèrent pas à froid. A la température du bain-marie, l'acide nitrique donne des produits colorés et l'acide sulfurique dégage des fumées d'acide perchlorique.

SUR UN PROCÉDÉ DE PRÉPARATION DU CHLORURE DE VANADYLE ;

PAR M. L. L'HÔTE.

Le vanadium, découvert en 1830 par Selfström dans un fer suédois, existe dans un grand nombre de roches métallifères. Les minerais qui le renferment en proportion notable étant rares, et son extraction présentant de grandes difficultés, l'étude du métal et de ses combinaisons est encore très incomplète.

Parmi les minerais relativement riches en vanadium, on peut citer la vanadite ou vanadate de plomb, qui constitue un gisement important à San Luis de Potosi, au Mexique (1). Ayant reçu plusieurs kilogrammes de ce minerai, j'ai cherché à en extraire le vanadium à l'état de trichlorure de vanadyle (VO^2Cl^3). Ce composé peut, en effet, être considéré comme le plus important, puisqu'il permet de préparer l'acide vanadique, le vanadium et les vanadates.

Ce minerai, soumis à l'analyse, a présenté la composition suivante :

Silice et alumine	13,20
Chaux	5,48
Oxyde de fer	3,08
Oxyde de manganèse	1,57
Oxyde de cuivre	10,01
Oxyde de plomb	43,08
Oxyde de zinc	0,26
Acide arsénique	0,46
Acide vanadique	14,42
Perte au feu	8,44
	100,00

(1) Au commencement de ce siècle, en 1800, on avait trouvé à Zimapan, au Mexique, un minéral que l'on avait pris pour du chromate de plomb. Plus tard, en 1832, Wöhler reconnut que ce minéral contenait de l'acide vanadique et non de l'acide chromique. (*Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. XLVII, p. 337.)

Le procédé publié par Schafarik [1] pour l'extraction du vanadium consiste à attaquer le minerai par un mélange de nitrate de potasse et de carbonate de soude. La solution, convenablement traitée par le sel ammoniac et l'alcool, donne du vanadate d'ammoniaque qui, par la calcination, laisse de l'acide vanadique. D'autres chimistes ont proposé d'utiliser la solubilité du sulfure de vanadium dans le sulfure d'ammonium, pour le séparer des autres sulfures métalliques. Ces procédés sont longs et entraînent une perte notable de vanadium qui reste, soit dans les eaux mères, soit mélangé mécaniquement aux sulfures précipités.

On peut arriver à une séparation complète du vanadium à l'état de chlorure de vanadyle en utilisant la volatilité différente des chlorures de fer, de plomb et de vanadyle à une température déterminée.

Voici comment j'opère : la vanadite broyée est mélangée avec le quart de son poids de noir de fumée; le mélange intime empâté avec de l'huile est chauffé dans un creuset au rouge vif. Dans ces conditions, l'arsenic et le zinc sont éliminés. Le produit calciné est traité à chaud par un courant de chlore sec. Le chlore, après avoir barboté dans l'eau et traversé des flacons tubulés contenant du chlorure de calcium sec, arrive dans un tube de verre vert contenant le produit calciné et placé dans un bain d'huile présentant une disposition spéciale. Ce bain en cuivre, de forme rectangulaire, renferme un mélange d'huile et de paraffine; il porte un couvercle sur lequel est fixé un tube en cuivre pour l'échappement des fumées âcres. Dans la partie médiane, se trouve un étui en cuivre horizontal, traversant les parois verticales du bain, et destiné à recevoir les tubes pleins du mélange calciné de vanadite et de charbon. Avec ce dispositif, l'opération est pour ainsi dire continue. L'extrémité du tube en verre

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LV, p. 479.

vert est reliée à des tubes en U à ampoules, placés dans des mélanges réfrigérants dans lesquels se condense le chlorure de vanadyle.

L'appareil étant rempli de chlore, on chauffe le bain d'huile avec précaution; le chlorure de vanadyle commence à distiller vers 210°. On élève la température jusqu'à 300°. Lorsqu'il ne passe plus de vapeur, on arrête le dégagement du chlore, et l'on remplace le tube traité par un autre tube plein du mélange; en procédant ainsi, on obtient un départ rapide du vanadium du minerai. L'analyse ne décèle aucune trace de vanadium dans le mélange des différents chlorures avec le charbon, après le passage du chlore.

Le chlorure de vanadyle condensé constitue un liquide de couleur jaune d'or, très volatil, répandant à l'air des fumées rougeâtres. On a trouvé pour sa densité 1,854, à la température de 18°, et 126°,5 pour son point d'ébullition. Il présente les caractères et la composition du trichlorure de vanadyle chimiquement pur.

SUR LA RICHESSE ET LE DOSAGE DU VANADIUM DANS LES ROCHES ET LES MINERAIS;

PAR M. L. L'HÔTE.

Dans la Note précédente, j'ai donné un procédé qui permet d'extraire de la vanadite la totalité du vanadium à l'état de chlorure de vanadyle, en utilisant la différence de volatilité des chlorures à une température déterminée.

En poursuivant mes recherches, j'ai observé qu'on pouvait appliquer ce procédé au dosage du vanadium dans les roches et les minerais.

La méthode suivie comprend deux opérations : l'extraction du vanadium à l'état de solution vanadique; son dosage par liqueurs titrées ou par pesées.

Pour isoler le vanadium, il faut faire passer du chlore sec sur le mélange intime de matière (4 parties) et de charbon (1 partie) contenu dans un tube chauffé dans une étuve spéciale à la température de 300°. S'il s'agit de minerais qui, presque toujours, sont arsénifères, il est indispensable de calciner préalablement au rouge le mélange empâté avec de l'huile. Lorsqu'on opère sur une roche, cette précaution est inutile. Comme générateur de chlore, on se sert de l'appareil de M. Schlœsing (*Encyclopédie chimique*, t. X, p. 219).

Le tube contenant le mélange est relié à un système de condensateurs, formé de deux tubes barboteurs à boules de Mohr, renfermant de l'eau distillée. Le chlorure de vanadyle ayant la propriété de donner, en présence de l'eau, de l'acide vanadique, la présence du vanadium est signalée par la formation d'un enduit rouge sur la portion du premier tube reliée directement à l'appareil.

S'il n'y a qu'une très faible quantité de vanadium dans la roche examinée, le liquide de la première boule ne se colore pas sensiblement. On peut caractériser le vanadium en dissolvant le produit condensé dans l'acide chlorhydrique faible. La solution évaporée donne un résidu qui, mouillé avec une goutte de sulfure d'ammonium incolore [1], prend la coloration pourpre caractéristique du sulfure de vanadium.

On dose le vanadium en suivant la méthode de Margueritte appliquée à la détermination de petites quantités

---

(1) On prépare facilement ce sulfure incolore en mettant des copeaux ou des lames d'argent vierge dans le petit flacon plein de sulfure d'ammonium.

Le sulfure d'argent est complètement insoluble dans le sulfure alcalin.

de fer. Il faut d'abord préparer une liqueur titrée d'acide vanadique, en dissolvant de l'acide vanadique pur dans l'acide sulfurique. 10^{cc} de cette liqueur correspondent à 0^{gr},0028 de vanadium. De nombreuses expériences synthétiques m'ont démontré qu'on pouvait doser le vanadium comme le fer, en réduisant le sel vanadique par le zinc.

La solution de permanganate employée pour l'oxydation est au $\frac{1}{1000}$. Avec une pareille dilution, il est nécessaire d'observer certaines précautions pour bien saisir la fin de l'opération. Il faut opérer avec des liqueurs chaudes et se servir d'eau distillée n'ayant aucune action sur le permanganate. L'eau distillée, préparée dans les conditions ordinaires, décolore toujours le permanganate en solution étendue. En la distillant de nouveau sur du permanganate cristallisé, et en la conservant à l'abri des poussières de l'air, elle est suffisamment pure pour le titrage. Par un calcul très simple on obtient la proportion de vanadium.

Lorsque la quantité d'acide vanadique est assez élevée, comme dans certains minerais, le liquide de la première boule se colore en bleu verdâtre. La solution acide additionnée d'ammoniaque et évaporée à sec donne un résidu qui, chauffé au rouge, est de l'acide vanadique qu'on peut peser.

Voici quelques-uns des résultats obtenus :

Roches. — J'ai opéré sur de la bauxite, roche dans laquelle Henri Sainte-Claire Deville a reconnu la présence du vanadium ([1]) en analysant des petits cristaux octaédriques qui s'étaient déposés dans des lessives aluminosodiques.

On a dosé, par kilogramme,

	Vanadium.
Bauxite des Baux	0^{gr},050
Bauxite de la Cluse de Péreille (Ariège) ...	0^{gr},031

([1]) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. LXI, p. 314.

Minerais. — On a recherché le vanadium dans de la pechblende (urane oxydulé) et dans un minerai de fer.

La pechblende est un minéral très arsénical. Voici les chiffres trouvés en rapportant à 1^{kg} :

	Vanadium.
	gr
Pechblende de Bohême I..................	1,620
Pechblende de Bohême II.................	1,400
Fer oxydé hydraté (Moselle).............	0,083

J'ajouterai que, par cette méthode, j'ai pu constater directement le vanadium dans les scories de déphosphoration qui sont utilisées aujourd'hui par l'agriculture comme matière phosphatée.

SUR LES COMPOSÉS QUE LA MANNITE ET LA SORBITE FORMENT AVEC LES ALDÉHYDES;

Par M. J. MEUNIER.

J'ai reconnu, il y a quelques années, que la mannite se dissout dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide sulfurique faiblement étendu d'eau, en quantité beaucoup plus considérable que dans l'eau pure. Elle subit probablement dans cette dissolution une déshydratation ou plutôt une éthérification instable, cessant en même temps que le dissolvant disparaît, mais qui lui permet de se combiner immédiatement et à la température ordinaire avec les principales aldéhydes : l'aldéhyde éthylique, son isomère, la paraldéhyde, l'aldéhyde valérique et l'aldéhyde benzoïque.

La formation du composé benzoïque, par exemple, peut

s'exprimer par l'équation

$$\underbrace{C^6H^{14}O^6}_{\text{Mannite.}} + 3C^7H^6O = \underbrace{C^{27}H^{26}O^6}_{\text{Acétal benzoïque.}} + 3H^2O.$$

Ces composés étant constitués par l'union de la mannite, considérée comme alcool polyatomique, et d'une aldéhyde, doivent être rangés dans la classe des *acétals.* Ils ont, du reste, été désignés sous ce nom générique dans les notes particulières qui ont précédé ce Mémoire.

La mannite n'est pas la seule substance capable de fournir des produits de ce genre; son isomère, la sorbite, n'est pas moins remarquable sous ce rapport; la perséite, qui est leur homologue supérieur, jouit également de la même propriété, ainsi que l'a constaté M. Maquenne. Je n'ai pu obtenir aucun acétal ni avec la dulcite, ni avec l'isodulcite, malgré mes essais nombreux et variés, et il me semble qu'il n'est pas possible de combiner à froid ces dernières substances avec les aldéhydes; la mannitane cristallisée, premier produit de déshydratation de la mannite, n'a pas donné de semblables combinaisons; le glucose ne se combine pas non plus avec les aldéhydes proprement dites; en présence des acides, il se combine cependant avec le chloral, qui est, comme on le sait, l'aldéhyde trichlorée ([1]).

D'autre part, les diverses aldéhydes ne se combinent pas indifféremment avec chacun des alcools polyatomiques; ainsi, la sorbite, qui s'unit avec la plus grande facilité à l'aldéhyde benzoïque, ne manifeste aucune affinité pour l'aldéhyde éthylique.

([1]) M. A. Heffter (*Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. 22, p. 1050) a décrit deux combinaisons isomères du glucose avec le chloral obtenues en chauffant poids égaux de ces dernières substances en tubes scellés à 100°. Je suis arrivé au même résultat en faisant réagir à froid le chloral sur le glucose dissous dans l'acide chlorhydrique concentré.

Le nombre de ces composés est, par suite, assez limité, car leur production dépend non seulement de la nature de l'alcool, mais aussi de celle de l'aldéhyde que l'on met en contact. Il est à croire pourtant que l'on parviendra à préparer un plus grand nombre de composés analogues en s'adressant à la classe des alcools secondaires dont l'alcool isopropylique est le type. Cet alcool se combine, en effet, à l'aldéhyde benzoïque, mais en donnant un composé pulvérulent dont les caractères ne sont pas assez bien définis pour qu'on puisse le soumettre à l'analyse.

Les acétals de la mannite et de la sorbite sont des corps blancs, cristallins, à l'exception de l'acétal dibenzoïque de la sorbite. Ils sont insolubles dans l'eau froide, un peu solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool, mais solubles dans l'éther, le chloroforme, la benzine, l'acide acétique, etc. Ils fondent sans se décomposer et présentent des points de fusion fixes, à quelques exceptions près.

Quand on les chauffe à l'ébullition avec de l'eau acidulée, ils s'hydratent, l'aldéhyde est mise en liberté et, par suite, l'alcool polyatomique régénéré. Cette propriété chimique est fort importante, car elle permet d'isoler facilement la mannite et la sorbite des mélanges où elles se rencontrent.

Les acétals sont assez difficilement attaqués par les réactifs usuels. Ils résistent en général à l'action des alcalis caustiques, même en solution concentrée et bouillante ; on peut les dissoudre dans l'acide sulfurique monohydraté et les régénérer après cette opération. Ils sont attaqués sur-le-champ par le chlore et le brome, et transformés en produits gommeux. Ils ne sont pas attaqués à froid par les oxydants : l'acide chromique, en solution aqueuse ou en solution acétique, bichromate de potassium et acide sulfurique, permanganate de potassium ; quand on opère à chaud, ces oxydants brûlent la matière sans donner de dérivés. L'acide azotique concentré ou un mélange d'acide

sulfurique et d'acide azotique les attaque vivement en les décomposant, l'aldéhyde est transformée dans le nitro dérivé de l'acide qui lui correspond.

Ces diverses réactions ne présentent, par suite, qu'un intérêt secondaire, puisqu'elles ne peuvent fournir d'indications certaines sur la constitution de ces composés.

COMBINAISONS DE LA MANNITE AVEC LES ALDÉHYDES DE LA SÉRIE GRASSE.

Acétal triéthylique, $C^{12}H^{20}O^{6} = C^{6}H^{11}O^{3}(C^{2}H^{3}O)^{3}$.

On dissout 1 partie de mannite pulvérisée dans 2 parties d'acide chlorhydrique pur à 22° Baumé, tel qu'on le trouve dans le commerce, ou dans 2 parties d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. La mannite se dissout rapidement à froid par simple agitation et donne une solution limpide, incolore ou très faiblement jaune. Avec une telle dissolution, on peut opérer des deux manières suivantes pour obtenir l'acétal éthylique :

1° On fait arriver l'aldéhyde sous forme de courant gazeux; elle est absorbée intégralement par la dissolution mannitique, alors même qu'elle se trouve mélangée à une certaine quantité d'air. On ne tarde pas à voir se former de fines aiguilles blanches dans le tube qui amène le gaz dans la solution, et ces aiguilles ne sont autres que le composé cherché.

2° Au lieu d'employer l'aldéhyde proprement dite, on peut employer son isomère, la paraldéhyde, qui se trouve aujourd'hui dans le commerce, à l'état de très grande pureté, sous la forme d'un liquide incolore, presque entièrement congelable à la température de 0°. Ce liquide, bouillant au-dessus de 100°, se conserve indéfiniment sans altération et rend cette préparation extrêmement facile.

On verse dans la liqueur 132gr de paraldéhyde, pour 182gr de mannite, puis on agite. En peu d'instants, le

liquide se remplit de fines aiguilles qui augmentent rapidement, de manière que le liquide n'apparaît bientôt que comme une masse solide. On attend jusqu'à ce que l'odeur de la paraldéhyde ait disparu.

Ce produit étant insoluble dans l'eau, on le lave à diverses reprises, jusqu'à ce que l'eau de lavage soit devenue neutre, puis on l'abandonne à l'air pour le dessécher. Il forme une masse parfaitement blanche, composée de fines aiguilles cristallines qui lui donnent une apparence feutrée et soyeuse. Elles fondent à 174°; mais, pour prendre leur point de fusion, il est nécessaire de les chauffer rapidement, car elles se subliment bien avant de fondre.

La sublimation a déjà lieu d'une manière très sensible entre 80° et 90°; lorsque l'on dépasse 100°, elle devient très rapide et la matière se condense dans les parties froides de l'appareil sous la forme de longues aiguilles flexibles.

L'acétal triéthylique n'est pas décomposé par volatilisation. Ce produit paraît beaucoup plus stable que la nature des éléments qui le constituent auraient pu le faire supposer. On peut le distiller sous la pression ordinaire sans le détruire; les vapeurs condensées apparaissent de nouveau sous forme d'aiguilles blanches imprégnées d'un liquide huileux à odeur forte dont l'existence marque un commencement de décomposition. Néanmoins, en recommençant plusieurs fois la volatilisation, on n'arrive pas à une transformation totale de la matière.

La température d'ébullition de ce composé est située vers 285°, à la pression normale de 760^{mm}.

L'acétal éthylique est insoluble dans l'eau froide, mais assez soluble dans l'eau chaude, qui, vers 95°, en dissout $\frac{1}{100}$ environ; cette solution laisse déposer par refroidissement des aiguilles qui s'accroissent avec le temps. Il est peu soluble dans l'alcool froid, mais très soluble dans l'alcool bouillant; il est également soluble dans le chloroforme, dans l'éther et dans la benzine, etc.

Il est saponifié par l'eau acidulée d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique ; mais cette opération s'effectue d'autant plus facilement que la préparation est plus récente.

Quand il est fraîchement préparé et que les cristaux retiennent dans leur masse une certaine quantité de paraldéhyde, il suffit de le chauffer avec de l'eau contenant $\frac{1}{10}$ d'acide sulfurique ; la décomposition a lieu avant que l'ébullition soit atteinte, de la paraldéhyde se sépare et la mannite est régénérée; elle cristallise sous la forme de beaux cristaux, par évaporation lente.

Il n'en est plus ainsi quand l'acétal, lavé avec soin, a été amené, par un séjour prolongé à l'air, à un état de siccité parfaite; il est alors nécessaire, pour le décomposer, de le faire cohober pendant plusieurs heures à l'ébullition dans l'eau acidulée, à laquelle on a eu soin d'ajouter de la paraldéhyde. On renouvelle cette substance, qui est elle-même réduite à l'état d'aldéhyde et volatilisée jusqu'à ce que l'acétal soit entièrement décomposé. Pour obtenir la mannite, on précipite l'acide sulfurique par la baryte et le carbonate de baryte, et on évapore la solution où la mannite ne tarde pas à cristalliser. L'addition d'alcool à la solution concentrée précipite sur-le-champ des flocons composés de fines aiguilles de mannite.

Cet acétal est formé par la combinaison de 3 molécules d'aldéhyde avec 1 molécule de mannite, ou d'une molécule de paraldéhyde avec une molécule de mannite. Pour se rendre compte de sa formation en partant de l'aldéhyde, on remarquera que les conditions où l'on se place pour l'obtenir sont celles où l'aldéhyde se transforme en paraldéhyde.

Elle est représentée par la formule $C^{12}H^{20}O^{6}$.

Voici les résultats de l'analyse :

	gr
Matière	0,2605
CO^2	0,5305
H^2O	0,120

			Pour 100.	Trouvé.
C^{12}	144	d'où	55,38	55,50
H^{20}	20	»	7,69	5,12
O^{6}	96	»	»	»
	260			

Densité de vapeur de l'acétal éthylique de la mannite. — Dans la série des sucres, il n'est presque pas de dérivés qui puissent être volatilisés sans éprouver de décomposition ; il était donc intéressant de déterminer la densité de vapeur de ce composé, qui se volatilise si facilement et sans décomposition sensible, quand il a été bien purifié.

Comme il bout à 285°, sous la pression ordinaire, il a été possible d'effectuer cette détermination dans la vapeur de mercure au moyen de l'appareil de V. Meyer.

Les résultats obtenus ne sont pas absolument constants, mais ils permettent d'arriver à conclure que la densité de vapeur effective à la température de l'expérience est la moitié de la densité de vapeur théorique.

Deux opérations ont donné, l'une 4,98, l'autre 4,2 ; or la densité calculée pour la formule $C^{12}H^{20}O^{6}$ est égale à 9,03, dont la moitié est 4,51.

Après le refroidissement, on retrouve la matière cristallisée dans le réservoir de l'appareil, et, si une petite portion a été décomposée, la décomposition est beaucoup trop faible pour expliquer les résultats trouvés.

Ce fait du dédoublement de la molécule peut faire comprendre pourquoi la substance se sublime si facilement dès la température de 100°. Il n'en est pas moins surprenant de constater un pareil phénomène pour un composé de la mannite.

Acétal valérique.

Ce produit se forme beaucoup plus lentement et beaucoup plus difficilement que le précédent. Une trop forte proportion d'acide dans la liqueur semble contraire à sa

production. On prend de l'acide chlorhydrique à 15° Baumé, on y dissout à refus de la mannite finement pulvérisée, et sur la solution limpide on ajoute de l'aldéhyde valérique et l'on agite de temps en temps pour mélanger les deux couches de liquide. Il est bon aussi d'ajouter de l'alcool, mais pas de manière à précipiter la mannite. La couche de valéral qui demeure séparée prend une consistance de plus en plus épaisse; on remarque, après un mois environ, que des cristaux en aiguilles se produisent dans sa masse; ces mêmes cristaux apparaissent aussi dans la solution, la quantité en augmente lentement. Après les avoir séparés du liquide, on les comprime sur du papier à filtrer, on les purifie en les essorant avec de l'eau faiblement alcoolisée et on les fait cristalliser dans l'alcool; ils se déposent pendant l'évaporation de ce dissolvant et se groupent de manière à former des houppes sphériques plus ou moins volumineuses.

Ils forment ainsi des prismes incolores, allongés, très aigus, probablement clinorhombiques, fondant à 91°.

A l'ébullition, la potasse ne les attaque pas, ce qui montre qu'ils ne constituent pas un éther; l'acide sulfurique les décompose en mettant en liberté de l'aldéhyde valérique.

Il faut éviter d'abandonner trop longtemps (pendant plusieurs mois) les cristaux dans le liquide où ils ont pris naissance, car à un certain moment la quantité, au lieu de s'accroître, diminue, et ils finissent par disparaître. Cela peut avoir lieu particulièrement pendant les chaleurs de l'été.

Acétal tribenzoïque de la mannite.

$$C^{27}H^{26}O^{6} = C^{6}H^{11}O^{3}(C^{7}H^{5}O)^{3}.$$

C'est le premier composé de la mannite avec les aldéhydes que j'ai obtenu et celui qui a été le point de départ du présent travail.

Je l'ai obtenu d'abord dans un mélange assez complexe où la mannite était dissoute dans l'alcool, à la faveur du gaz chlorhydrique et du chlorure de zinc.

Il se prépare beaucoup plus simplement que cela. 1 partie de mannite finement pulvérisée se dissout rapidement dans 2 parties d'acide chlorhydrique, on ajoute à la dissolution 318gr d'aldéhyde benzoïque pour 182gr de mannite, et l'on agite; quelques instants après, toute la liqueur est prise en masse. On abandonne le tout dans un endroit frais jusqu'au lendemain, pour que la combinaison soit entièrement achevée, puis on lave la matière à l'eau froide jusqu'à réaction neutre des eaux de lavage.

On peut substituer l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique, sans qu'il y ait de différence dans les résultats obtenus [1].

Ce composé est toujours cristallisé en aiguilles microscopiques, feutrées, blanches, à éclat soyeux. Il ne se présente jamais en cristaux plus volumineux; il est, du reste, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid dans ses dissolvants, en sorte qu'il se dépose beaucoup trop rapidement par refroidissement pour que ses cristaux aient le temps de s'accroître. Il se dissout principalement dans la benzine chaude, dans le chloroforme et dans l'acide acétique cristallisable. Il est également soluble dans l'éther et dans l'acide sulfurique concentré; ce dernier dissolvant ne le transforme pas en sulfoconjugué. Il fond à 207° en se dé-

---

[1] On dissout dans un verre à pied 6gr ou 7gr de mannite dans 15cc d'acide sulfurique étendu d'un volume d'eau, on ajoute 10cc d'aldéhyde benzoïque artificielle, on agite et on attend quelques heures que la combinaison soit achevée. On perçoit alors une odeur très sensible de chlorure de benzyle. Cette odeur ne peut être attribuée qu'à la présence de traces de chlorure de benzyle dans l'essence d'amande amère artificielle préparée au moyen de cette substance, que l'on retrouve ainsi. Ce fait montre que la combinaison de l'aldéhyde, en présence d'un excès de mannite, peut être intégrale.

composant très peu et en donnant un liquide qui reste en surfusion et finit par se prendre en cristaux.

Cette matière résiste à l'action des alcalis caustiques, même dans une solution alcoolique bouillante. Elle résiste également à l'action des oxydants ordinaires : permanganate, acide chromique, bichromate et acide acétique. Le chlore et le brome l'attaquent en le décomposant, en donnant des dérivés chlorés ou bromés de l'aldéhyde benzoïque et une masse blanche visqueuse qui ne cristallise pas. L'acide azotique concentré l'attaque vivement, avec formation d'acide nitrobenzoïque et probablement d'une mannite nitrée.

Décomposition au moyen de l'acide sulfurique étendu, régénération de la mannite. — Quand l'acétal benzoïque a été récemment préparé et qu'il retient encore dans sa masse de l'aldéhyde benzoïque, par suite du feutrage des cristaux qui la composent, il se décompose rapidement quand on le chauffe à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu d'eau.

Il n'en est plus ainsi quand l'acétal a été débarrassé par des lavages et par exposition à l'air de toutes traces d'aldéhyde benzoïque, il est complètement inattaquable par les acides étendus, même à l'ébullition. L'acide sulfurique concentré le décompose lentement dans ces conditions, mais sans donner trace d'aldéhyde benzoïque. On peut ajouter de l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique, faire varier le degré de dilution, chauffer plus ou moins longtemps, sans obtenir d'autres résultats. On n'arrive à décomposer l'acétal qu'en le mettant de nouveau en contact avec de l'aldéhyde benzoïque. La décomposition s'opère alors rapidement, au moyen d'une dissolution acide même très étendue d'eau, et sans qu'il y ait aucune proportionnalité entre la quantité d'acide employée et la quantité d'acétal décomposée.

La décomposition s'effectue dans un appareil où l'aldé-

hyde benzoïque est entraînée par la vapeur d'eau. On met en contact dans cet appareil l'acétal, l'acide étendu et l'aldéhyde benzoïque, puis on fait passer le courant de vapeur. Quand tout l'acétal a été décomposé, il y a dans la solution sulfurique de la mannite, accompagnée d'une certaine quantité d'aldéhyde non entraînée et d'acide benzoïque; on précipite l'acide sulfurique par l'hydrate de baryum ajouté jusqu'à ce que l'acidité devienne faible, et l'on achève la précipitation par l'addition d'un peu de carbonate de baryum. La dissolution filtrée ne contenant plus que de la mannite est concentrée au bain-marie. On ajoute de l'acide sulfurique pour précipiter la baryte du benzoate de baryum, puis on enlève l'acide benzoïque avec l'éther. Si la mannite tarde à cristalliser, on ajoute de l'alcool, et elle se précipite aussitôt sous forme de fines aiguilles fusibles à 166°.

L'analyse de l'acétal montre qu'il est formé par l'union de 3 molécules d'aldéhyde benzoïque à 1 molécule de mannite.

J'ai fait un certain nombre de combustions de ce corps; voici les résultats que j'ai obtenus :

	I.	II.	III.	IV.	V.	$C^{27}H^{26}O^6$.
	gr	gr	gr	gr	gr	gr
Matière.............	0,412	0,3905	0,432	0,2165	0,4755	»
Carbone, p. 100.....	72,21	72,03	72,03	72,06	71,96	72,64
Hydrogène, p. 100. .	5,31	5,77	5,58	6,05	6,18	5,83

En examinant ces chiffres, on remarquera qu'il y a constamment une perte de 0,5 pour 100 sur le carbone. J'avais pensé d'abord que cela pouvait tenir à la présence dans la matière d'une petite quantité du dérivé dibenzoïque, mais j'ai renoncé aujourd'hui à cette manière de voir, car les différents essais que j'ai faits pour obtenir un deuxième acétal benzoïque avec la mannite n'ont abouti à aucun résultat, j'ai toujours obtenu le même composé

mannitique, tandis qu'avec la sorbite je suis arrivé à des résultats bien différents que je ferai connaître plus loin.

J'ai dû renoncer également à déterminer isolément chaque élément de l'acétal mannite et aldéhyde. La nécessité d'un excès d'aldéhyde pour la décomposition ne permet d'évaluer la quantité d'aldéhyde combinée, et le poids de la mannite ne peut être déterminé qu'avec une approximation bien grossière.

Il est du reste hors de doute que cet acétal est l'acétal tribenzoïque, car un acétal dibenzoïque contiendrait 67,03 pour 100 de carbone et le tétrabenzoïque 76,45 pour 100.

COMBINAISONS DES ALDÉHYDES AVEC LA SORBITE.

Je n'ai réussi à combiner la sorbite qu'avec l'aldéhyde valérique et l'aldéhyde benzoïque; mais, avec cette dernière, j'ai obtenu plusieurs combinaisons différentes.

Acétal divalérique de la sorbite $C^{16}H^{30}O^{6} = C^{6}H^{12}O^{3}(C^{5}H^{9}O)^{2}$.

On agite de l'aldéhyde valérique avec une solution concentrée de sorbite dans l'acide chlorhydrique; la couche d'aldéhyde qui se sépare et surnage devient de plus en plus visqueuse; pour la faire cristalliser, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique. Dans l'espace de quelques jours, il se forme des cristaux que l'on essore pour en séparer l'excès d'aldéhyde non combinée et qu'on lave avec une petite quantité d'alcool. Ce dissolvant abandonné à l'évaporation fournit lui-même une certaine quantité de cristaux.

L'acétal valérique se présente sous forme de prismes allongés et minces, fondant à 70°, sans que ce point de fusion paraisse bien fixe. Ils sont assez solubles dans l'alcool froid, dans l'éther et dans les dissolvants ordinaires des acétals.

Il se décompose en sorbite et en valéral quand on le fait bouillir avec de l'eau acidulée; mais cette décomposition

a lieu d'une manière assez lente. L'expérience a été faite avec 1gr,5 de matière qui, insuffisamment lavée, répandait encore l'odeur d'aldéhyde valérique dont la présence devait hâter la décomposition, ainsi que cela résulte du fait observé avec les composés benzoïques. Après avoir été cohobée pendant deux heures avec l'eau acidulée, la matière n'a pas été entièrement décomposée et a cristallisé après le refroidissement; il a fallu continuer l'opération pendant dix heures pour que la décomposition fût complète. L'aldéhyde valérique a été entraînée par la vapeur d'eau, et la sorbite caractérisée sous forme d'acétal dibenzoïque, en opérant comme cela sera dit à propos de ce composé.

L'acétal qui a été ainsi obtenu contient 2 atomes d'aldéhyde, ainsi que le montrent les chiffres de l'analyse :

	gr
Matière	0,266
CO^2	0,590
H^2O	0,261

en centièmes :

		Calculé pour $C^{16}H^{30}O^6$.
C	60,35	60,38
H	9,78	9,40

Monobenzylalsorbite $C^{15}H^{18}O^6 = C^6H^{13}O^5(C^7H^5O)$.

C'est le composé qui se forme quand la sorbite est au contact de l'aldéhyde benzoïque au sein d'une liqueur faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique. La sorbite étant extrêmement soluble dans l'eau, on peut facilement en obtenir à froid une dissolution concentrée et peu acide, avantage qui n'existe pas pour la mannite.

On prépare le monobenzylalsorbite en dissolvant la sorbite dans son poids d'eau environ; on ajoute un dixième chlorhydrique (à 22° Baumé) et la quantité d'aldéhyde enzoïque calculée d'après la formule précédente. On fait

arriver dans ce mélange, maintenu à la température ordinaire, un courant d'acide carbonique qui a le double avantage de produire une agitation continuelle et de préserver l'aldéhyde benzoïque de l'action oxydante de l'air. On aperçoit d'abord les cristaux qui se déposent sur les parois de l'éprouvette où l'on opère. Après quelque temps, ces cristaux deviennent très abondants et la transformation de la quantité d'aldéhyde mise en réaction est bientôt achevée. On recueille les cristaux sur un filtre et on les lave à deux ou trois reprises avec un peu d'eau. Le liquide filtré retient en dissolution une portion considérable de la même matière. Pour l'obtenir, on neutralise l'acide chlorhydrique par le carbonate de soude, puis on concentre au bain-marie; il se dépose des cristaux qui sont joints aux précédents. Le tout est ensuite purifié par des cristallisations successives dans l'alcool et dans l'eau chaude. On peut aussi purifier la matière en la lavant à l'éther, dans lequel elle paraît insoluble, et la faire recristalliser dans l'eau.

Elle se dépose de ses solutions aqueuses en cristaux prismatiques, rectangulaires, transparents et fortement réfringents. Ils ne contiennent pas d'eau de cristallisation. Les cristaux qui se forment dans les dissolutions alcooliques sont également prismatiques, mais beaucoup plus petits; du reste, la matière semble moins soluble dans l'alcool que dans l'eau. Elle fond sans se décomposer, mais son point de fusion n'est pas constant; quand on élève lentement la température, on les voit fondre dès 163° ou 164°; quand on chauffe plus rapidement, ils restent solides jusqu'à 172° ou 175°. La matière fondue garde une apparence amorphe ou vitreuse.

Elle se décompose avec mise en liberté d'aldéhyde benzoïque, aussitôt qu'on la dissout à l'ébullition dans l'eau acidulée même très faiblement.

Analyse.

	gr
Matière	0,2605
CO^2	0,551
H^2O	0,157

en centièmes :

		Calculé pour $C^{18}H^{18}O^6$.
C	57,68	57,77
H	7,12	6,66

Acétal dibenzoïque de la sorbite.

Quand on additionne une solution concentrée de la sorbite de son volume d'acide chlorhydrique et d'aldéhyde benzoïque, et que l'on agite le tout, il se dépose dans la liqueur, après quelques instants, une masse solide, blanche, amorphe, insoluble dans l'eau. On obtient le même résultat en prenant de l'acide sulfurique étendu de son volume d'eau. Cette réaction s'effectue à la température ordinaire; on attend du jour au lendemain pour que la formation du composé qui est rapide, mais non pas instantanée, soit devenue complète. C'est ainsi que l'on opère quand on veut extraire la sorbite d'une liqueur qui la contient. La masse obtenue est purifiée par de simples lavages à l'eau froide jusqu'à disparition de l'acidité.

Elle est soluble dans l'alcool bouillant, l'éther, le chloroforme, la benzine et l'acide acétique, surtout à chaud, mais on ne peut la faire cristalliser avec aucun de ces dissolvants, avec certains d'entre eux, particulièrement avec l'éther, elle se gonfle de manière à former une gelée transparente. Ces caractères tendent à montrer qu'elle est constituée par un mélange. En réalité, elle est formée de deux substances distinctes. L'une d'elles est soluble dans 1000 parties environ d'eau bouillante et, par refroidissement, se

coagule sous forme de gelée transparente; l'autre est une poudre blanche complètement insoluble dans l'eau bouillante et présentant la composition correspondante à la formule de l'acétal dibenzoïque.

Pour les séparer, on fait cohober le mélange pulvérisé et bien exempt d'acide avec de l'eau bouillante. On en traite 3^{gr} par $1^{lit},5$ d'eau distillée et, après quelques heures d'ébullition, on filtre pour séparer la substance demeurée insoluble. Le liquide filtré se prend pendant le refroidissement en une gelée transparente.

Dibenzylalsorbite amorphe $C^{20}H^{22}O^{6} = C^{6}H^{12}O^{4}(C^{7}H^{5}O)^{2}$.

La matière demeurée sur le filtre après l'opération qui vient d'être décrite ne présente pas un aspect différent de celui du mélange primitif : elle est pulvérulente, douce au toucher, et, quand on l'examine au microscope, on n'aperçoit aucune trace de cristallisation. En la traitant par les dissolvants, éther, chloroforme, benzine, acide acétique, et, en abandonnant à l'évaporation spontanée, il n'est pas possible de la faire cristalliser; elle se dépose en certains points sur les parois des cristallisoirs, et autour de ces points semblent rayonner de fins cristaux; l'examen à la loupe montre que cette apparence n'est due qu'à la façon dont se dépose la matière amorphe.

Elle fond à 162° en une masse vitreuse.

L'eau acidulée par l'acide sulfurique ne peut la décomposer que par une ébullition prolongée en présence d'une quantité suffisante d'aldéhyde benzoïque, comme cela a lieu pour le composé benzoïque de la mannite.

Quand la décomposition est achevée, on obtient la sorbite en suivant un traitement conforme à celui qui a été indiqué au sujet de l'acétal benzoïque de la mannite. Cela n'offre aucune difficulté. La sorbite en solution concentrée cristallise au bout de quelques jours, pourvu que la

cristallisation soit amorcée par une petite quantité de matière déjà cristallisée.

Voici les chiffres que l'acétal a donnés à l'analyse :

	gr
Matière	0,2675
CO^2	0,653
H^2O	0,152

d'où, en centièmes :

		Calculé pour $C^{20}H^{22}O^6$.
C	66,95	67,03
H	6,31	6,14

La substance présente donc la composition correspondante à la formule de l'acétal dibenzoïque.

Acétal gélatineux.

Cette substance se forme toujours quand on traite par l'aldéhyde benzoïque une dissolution de sorbite suffisamment acide pour que la combinaison ait lieu à la température ordinaire et par agitation. On la sépare de la précédente qui se produit dans la même opération, comme il a été dit plus haut, en mettant à profit sa solubilité dans l'eau chaude.

Il est important que l'eau distillée, avec laquelle on fait cohober la matière, ne contienne pas trace d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique libres, sans quoi la substance serait décomposée en sorbite et en aldéhyde benzoïque. Plusieurs opérations, faites avec de l'eau contenant une quantité d'acide sulfurique si faible qu'elle ne donnait qu'un louche à peine visible au moyen du chlorure de baryum, n'ont pas fourni d'acétal gélatineux; tandis que la matière traitée par l'eau exempte d'acide en fournissait une quantité abondante. On évite l'inconvénient de la dé

composition par les acides en alcalinisant légèrement l'eau par un carbonate alcalin.

Un fait également intéressant à signaler, c'est qu'une pareille matière, quoique gélatineuse, n'a aucune tendance à obstruer les pores des filtres. On enlève donc, sans la moindre difficulté, par filtration et par compression, l'eau qu'elle retient dans sa masse. Après la compression, il reste une substance de couleur grise, se réduisant facilement en une poudre blanche un peu adhérente au toucher et granuleuse.

Cette poudre, traitée par l'eau bouillante, se dissout assez rapidement, et la dissolution se prend en gelée par refroidissement. Elle se dissout dans les mêmes dissolvants que le corps précédent, et particulièrement dans l'éther, avec lequel elle ne tarde pas à former une gelée transparente.

Le point de fusion de la matière sèche est situé vers 200°, mais il varie suivant que l'on élève plus ou moins rapidement la température. Soumise à l'analyse élémentaire, cette matière a fourni pour le carbone des chiffres inférieurs d'environ 2 pour 100 à ceux que l'on calcule pour la formule de l'acétal dibenzoïque. Ce résultat ne peut tenir à la présence d'une impureté minérale, car elle ne laisse, après la combustion, qu'un très faible résidu de silice (moins d'un millième) qui provient de l'attaque par l'eau bouillante du ballon où l'on a opéré.

J'ai pensé qu'elle pouvait contenir une certaine proportion d'éther benzoïque de la sorbite, et, comme cet éther possède une teneur en carbone plus faible que celle de l'acétal, le mélange analysé pourrait présenter la composition trouvée. Pour vérifier cette hypothèse, j'ai voulu saponifier l'éther au moyen de la potasse; je n'ai pas obtenu de la sorte de résultats bien nets.

Quoi qu'il en soit, la matière gélatineuse qui vient d'être décrite garde tous ses caractères quand on essaye de

la purifier au moyen des dissolvants, et, quand on la décompose par l'eau acidulée, elle donne de l'aldéhyde benzoïque et de la sorbite identique à celle que l'on obtient par les autres acétals.

Acétal cristallisé.

Il m'est arrivé, en décomposant le mélange des deux produits précédents au moyen de l'eau bouillante acidulée par l'acide sulfurique, d'obtenir un résidu indécomposable formé de fines aiguilles cristallines. MM. Vincent et Delachanal ont observé plusieurs fois le même fait, ainsi qu'ils me l'ont communiqué.

On parvient cependant à décomposer ce produit en ajoutant à l'eau bouillante une nouvelle quantité d'aldéhyde benzoïque. Il constitue peut-être l'acétal cristallisé. La petite quantité que j'ai eue à ma disposition ne m'a pas permis de l'étudier.

APPLICATION DES ACÉTALS A LA RECHERCHE DE LA MANNITE ET DE LA SORBITE.

Les composés qui viennent d'être décrits ne présenteraient qu'un intérêt restreint s'ils n'étaient étudiés que pour eux-mêmes, et s'ils ne permettaient d'effectuer de nouvelles recherches sur la mannite et la sorbite.

On parvient à caractériser et à isoler la mannite, dans les cas ordinaires, avec une assez grande facilité, au moyen de l'alcool ; on réussit peut-être encore mieux en opérant de la manière suivante : le liquide où se trouve la mannite est amené par évaporation à consistance de sirop ; dans cet état, on l'additionne d'acide chlorhydrique; la mannite étant bien plus soluble dans cet acide que dans l'eau, la viscosité de la solution disparaît : il suffit d'y verser un peu d'alcool pour précipiter la mannite sous

forme de flocons composés de fines aiguilles cristallines faciles à purifier.

Il est des cas où ce tour de main est insuffisant; il ne m'a pas été possible, par exemple, d'extraire la mannite pure du jus d'*Ephedra dystachia,* qui en contient une proportion notable. Les cristaux que j'obtenais par évaporation spontanée étaient toujours tachés par une matière brune que l'on ne pouvait séparer par l'alcool et le noir d'os; j'ai transformé la mannite en son acétal benzoïque; ce composé étant insoluble, j'ai pu le purifier par des lavages répétés à l'eau, sa décomposition m'a donné de la mannite parfaitement pure.

L'avantage que présente la combinaison aldéhydique pour l'étude de la sorbite est encore beaucoup plus grand. On éprouve des difficultés telles à faire cristalliser cette substance dans les jus où elle se rencontre, que son existence était mise en doute, il y a encore peu de temps, par certains chimistes; or les travaux de MM. Vincent et Delachanal ont montré qu'elle ne se rencontre pas seulement dans le jus de sorbes, mais que sa présence est constante dans presque tous les fruits appartenant à la famille des rosacées; elle est donc très répandue dans les fruits les plus ordinaires, poires, cerises, pêches, abricots, etc.

On ne parvient à l'isoler qu'en la transformant en son acétal benzoïque. Il faut éviter d'obtenir ce composé trop compact, ce qui a lieu quand la liqueur contient plus de 15 à 20 pour 100 d'acide; on le soumet à plusieurs lavages à l'eau et, au besoin, à l'alcool, puis on le décompose par l'eau acidulée; on obtient de la sorte des dissolutions de sorbite qui cristallisent aisément dans l'espace de quelques jours et parfois même de quelques heures.

La recherche de la sorbite s'opère ainsi d'une manière sûre et facile. J'ai pu, grâce à cette méthode, établir la transformation du glucose en sorbite, transformation qui s'effectue au moyen de l'amalgame de sodium, au sein

d'une liqueur demeurant alcaline. Je n'insiste pas sur ces faits, qui appartiennent à un nouvel ordre d'idées, car ils feront l'objet d'un autre Mémoire.

L'examen attentif de ce qui vient d'être exposé permet de conclure que la formation et la décomposition des acétals ci-dessus sont régies par les mêmes lois que celles des éthers. La présence d'un acide minéral fort, tel que l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, est nécessaire pour activer la formation d'un éther à acide organique à basse température. Inversement, quand la température s'élève et en présence d'une proportion d'eau prépondérante, c'est l'équilibre inverse qui a lieu et l'alcool est régénéré par suite de la saponification de l'éther. Or c'est précisément ce qui se passe avec les acétals. Il se forme entre les acides minéraux et la mannite ou la sorbite des éthers instables qui servent au mécanisme de la transformation ; lorsque la liqueur est froide et fortement acide, l'aeétal se produit ; il se détruit quand la liqueur est chaude et que la proportion d'eau vient à augmenter : un excès de l'aldéhyde génératrice prête son concours à la décomposition en agissant comme dissolvant.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS DE LA GLYCÉRINE;

PAR M. A. BIGOT.

Le sujet des recherches que j'expose ici n'est pas nouveau.

J'ai étudié quelques dérivés de l'épichlorhydrine, de l'alcool allylique et de la monochlorhydrine de la glycérine. Il m'est impossible de faire l'historique de tous ces composés : ils ont donné lieu à un trop grand nombre de Mémoires. Du reste, après les travaux de MM. Berthelot, Reboul, Henry et de quelques autres savants, ils sont tombés dans le domaine classique.

Je ne rappellerai les expériences de ces chimistes qu'au moment où l'occasion s'en présentera. J'indiquerai dans quelle mesure ils m'ont aidé et comment j'ai modifié ou complété leurs résultats.

L'étude de la glycérine est loin d'être achevée. Ses dérivés sont en nombre considérable; presque toute la série en C^3 s'y rattache.

D'un autre côté, si l'on considère avec quelle facilité on peut passer de la série en C^3 à celle qui est en C^6, on comprendra que des centaines de Mémoires n'aient pu suffire à épuiser ce sujet.

Je m'étais proposé de rechercher un certain nombre d'isomères. Les résultats n'ont pas toujours répondu à mes espérances. Néanmoins je suis parvenu à découvrir et à étudier :

1° Un isomère du dioxyde hexylénique de M. Przybytsek $C^6H^{10}O^2$ (1);

---

(1) *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, p. 1350; 1885.

2° L'isomère de l'épichlorhydrine C^3H^5OCl;

3° En cherchant celui de l'alcool allylique, j'ai été amené à une préparation convenable du glycide.

J'ai pu déterminer nettement sa fonction et décrire ses principales combinaisons.

Dans le cours de ces travaux, souvent longs et difficiles, j'ai été puissamment aidé par les conseils bienveillants de M. Friedel, mon cher maître, qui n'a cessé de me guider et de m'encourager. Je lui en exprime ici ma profonde gratitude.

Je tiens aussi à remercier mon ami, M. Griner, du concours éclairé qu'il m'a prêté.

ÉPICHLORHYDRINE ORDINAIRE.

Elle a pour formule $CH^2-\underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{CH-CH^2Cl}$; je la désignerai aussi par épichlorhydrine-α pour la distinguer de son isomère, l'épichlorhydrine-β, $CH^2-CHCl-CH^2$ (avec O reliant les deux CH^2), que je décrirai plus loin.

L'épichlorhydrine ordinaire a été découverte par M. Berthelot (¹) en 1854. Elle a été étudiée presque entièrement par M. Reboul (²) en 1860, dans un Mémoire qui est resté un modèle irréprochable.

Depuis cette époque, il a été publié sur ce sujet un assez grand nombre de travaux complémentaires. Parmi ces derniers, je tiens à rendre hommage à celui de M. Fauconnier (³), dont j'ai eu souvent l'occasion de me servir.

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. XLI, p. 229.

(²) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. LX, p. 7.

(³) Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Paris, le 30 janvier 1889.

L'épichlorhydrine possède deux fonctions : 1° son oxygène se comporte comme celui de l'oxyde d'éthylène; il peut fixer l'eau, les acides, anhydrides, chlorures d'acides, alcools, etc. ; 2° son chlore, à la façon des chlorures d'alcools primaires, peut réagir sur les iodures, les acétates alcalins, les alcoolates, les phénates, les métaux monoatomiques, etc.

M. Reboul a indiqué presque tout ce que l'on peut obtenir avec le groupement CH^2-CH- (les deux carbones reliés par O). Il n'a guère étudié

que deux ou trois réactions se rapportant au chlore primaire $-CH^2Cl$: l'iodure de potassium attaque l'épichlorhydrine et donne de l'épiiodhydrine; les alcools sodés produisent des éthers du glycide; enfin le sulfhydrate de potassium a fourni un corps C^3H^6SO.

J'ai cherché à doubler la molécule de l'épichlorhydrine en lui enlevant son chlore. A cet effet, je l'ai traitée par le sodium ; mon but était aussi de vérifier et de compléter des Mémoires déjà publiés sur ce sujet par quelques savants.

PRÉPARATION DE L'ÉPICHLORHYDRINE.

J'ai employé presque tous les procédés connus.

1° *Procédé de M. Reboul* (¹). — Il consiste à prendre de la glycérine sèche (5 parties) mélangée de 4 parties d'acide acétique cristallisable. On fait passer dans la masse portée à 100° un courant de gaz chlorhydrique sec, jusqu'à ce qu'il ne soit plus absorbé. On distille le produit, en évitant comme on peut les violents soubresauts qui se produisent. Les portions qui distillent de 170° à 220° sont constituées par un mélange de dichlorhydrine et d'acétodichlorhydrine de la glycérine. On les chauffe à 110° et l'on y verse une solution de potasse aussi con-

(¹) Mémoire déjà cité.

centrée que possible. Il se forme de l'épichlorhydrine que l'on distille après l'avoir isolée du chlorure de potassium en solution.

2° *Procédé de Carius* (¹). — On traite 800^{gr} de glycérine sèche maintenue à 110° par 2^{kg} de sous-chlorure de soufre versé peu à peu. Au bout de huit heures, on laisse refroidir. Le soufre qui s'est formé cristallise. On décante la liqueur surnageante et on lave le soufre avec de l'éther, qui dissout la dichlorhydrine emprisonnée dans la partie solide. On obtient par cette méthode un mélange des deux dichlorhydrines

$$CH^2Cl-CHOH-CH^2Cl \quad \text{et} \quad CH^2Cl-CHCl-CH^2OH.$$

La première constitue environ les $\frac{4}{5}$ du mélange.

Ce procédé est très rapide quand on opère comme je l'ai fait :

On prend trois ballons de 4^{lit} et dans chacun d'eux on met 1600^{gr} de glycérine sèche. Ils sont munis d'un large tube servant de réfrigérant ascendant et d'un entonnoir à brome par lequel on verse peu à peu le chlorure de soufre. On les maintient à la température de 110° et l'on fait couler dans chacun d'eux 4^{kg} de sous-chlorure de soufre. L'opération dure huit heures. On chauffe encore pendant deux heures pour chasser l'excès de gaz sulfureux et d'acide chlorhydrique en solution dans la masse, puis on laisse cristalliser le soufre par refroidissement. Le lendemain, on décante la portion liquide. On fond le soufre au bain d'huile à 120° et on le verse dans une capsule. La dichlorhydrine, qui était restée adhérente au soufre dans le ballon, nage dans la capsule à la surface; on la retire facilement dès que le soufre s'est solidifié.

(¹) *Annales de Liebig*, t. CXXII, p. 72.

On filtre à la trompe les différentes portions de dichlorhydrine pour les débarrasser des petits cristaux de soufre restés en suspension ; puis le liquide est distillé dans le vide.

Il est formé d'un mélange des deux dichlorhydrines. On les convertit en épichlorhydrine ordinaire en les traitant, comme dans le procédé de M. Reboul, par une solution de potasse ou de soude.

3° *Procédé de M. Fauconnier.* — J'ai employé le procédé de Carius jusqu'au moment où j'ai connu la méthode de M. Fauconnier ([1]). Elle est véritablement industrielle, puisqu'elle permet de transformer complètement la glycérine en dichlorhydrine.

On fait passer jusqu'à refus un courant d'acide chlorhydrique dans la glycérine ordinaire (5^{kg} à 6^{kg} environ), chauffée au bain d'huile vers 125°. On recueille les eaux chlorhydriques qui distillent. Au bout de soixante heures, la réaction est achevée; on rectifie dans le vide. Jusqu'à 80°, passe de l'eau fortement acide que l'on réunit à celle qui s'est échappée pendant l'opération. De 80° à 120°, le produit est surtout formé de dichlorhydrine; de 120° à 140°, c'est de la monochlorhydrine ; le reste, soumis de nouveau à l'action de l'acide chlorhydrique, donne naissance à la dichlorhydrine. La monochlorhydrine peut également rentrer dans la fabrication.

Les rendements que j'ai obtenus sont analogues à ceux qui sont indiqués par M. Fauconnier. Je les ai même augmentés de la façon suivante. J'avais eu l'occasion de constater que la dichlorhydrine est soluble dans l'acide chlorhydrique. J'ai pensé que les eaux chargées de cet acide et provenant de la préparation devaient contenir de la dichlorhydrine. Je les ai traitées par le carbonate de

---

([1]) Mémoire déjà cité.

soude ordinaire et j'ai pu en extraire 1^{kg} environ pour 10^{kg} de glycérine soumis à l'action de l'acide chlorhydrique.

La dichlorhydrine est rectifiée deux ou trois fois dans le vide pour la séparer de la monochlorhydrine. On la transforme en épichlorhydrine par la soude (*voir* plus haut). On filtre le produit à la trompe, on décante l'épichlorhydrine et on la distille une fois dans le vide et une fois avec un appareil à plateaux à la pression ordinaire; 7^{kg} de dichlorhydrine fournissent 4^{kg} d'épichlorhydrine pure.

Le procédé de Carius, tel que je l'ai modifié, est très rapide, mais il est coûteux et ne transforme pas complètement la glycérine en dichlorhydrines, car il se forme des composés sulfurés assez abondants. D'une façon générale, et surtout lorsqu'on veut préparer de grandes quantités de matière, le procédé de M. Fauconnier s'impose. Il a en outre l'avantage de ne donner que de la dichlorhydrine $CH^2Cl-CHOH-CH^2Cl$ rigoureusement pure. C'est aussi le meilleur procédé de préparation de la monochlorhydrine pure $CH^2OH-CHOH-CH^2Cl$.

L'épichlorhydrine est un liquide incolore, plus lourd que l'eau et doué d'une odeur caractéristique. Elle bout à 115°-116°. J'ai toujours constaté dans sa préparation qu'elle était accompagnée d'une petite quantité d'alcool allylique, dont on la sépare facilement à la distillation.

ACTION DU SODIUM SUR L'ÉPICHLORHYDRINE ORDINAIRE.

J'ai fait réagir le sodium sur l'épichlorhydrine en présence de l'éther absolu.

Mais, avant d'indiquer les résultats que j'ai obtenus, je rappellerai brièvement les expériences de quelques chimistes qui m'ont précédé dans cette voie.

MM. Grimaux et Vogt, dans un travail qu'ils n'ont pas publié, ont, les premiers, étudié l'action du sodium sur l'épichlorhydrine.

Pour modérer l'action de ce métal, ils l'ont employé à l'état d'amalgame. Celui-ci est versé peu à peu dans l'épichlorhydrine chauffée modérément. En distillant à la pression ordinaire le produit rouge ainsi obtenu, ils ont constaté une brusque décomposition au moment où le thermomètre marquait 135°.

Le résidu se trouva formé d'une matière analogue au caoutchouc.

Je démontrerai plus loin que ce composé est dû à la présence d'une petite quantité de sodium pendant la distillation. Ces deux savants ont abandonné ces recherches.

Elles ont été reprises par MM. Hübner et Müller [1] qui ont opéré sur le sodium métallique et l'épichlorhydrine mélangée de 5 à 6 fois son volume d'éther absolu. On chauffe au réfrigérant ascendant et, la réaction terminée, on reprend par l'eau.

La solution éthérée renferme un liquide passant vers 220°-225°.

Ce serait un glycol en chaîne fermée

$$2\left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ |\quad\rangle O \\ CH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right. + 4Na = \begin{array}{lcl} CH^2 & - & CH^2 \\ | & & | \\ CHONa & & CHONa \\ | & & | \\ CH^2 & - & CH^2 \end{array} + 2NaCl.$$

$$\left(\begin{array}{lcl} CH^2 & - & CH^2 \\ | & & | \\ CHONa & & CHONa \\ | & & | \\ CH^2 & - & CH^2 \end{array}\right) + 2H^2O = 2NaOH + \left\{\begin{array}{lcl} CH^2 & - & CH^2 \\ | & & | \\ CHOH & & CHOH. \\ | & & | \\ CH^2 & - & CH^2 \end{array}\right.$$

M. Claus [2], trouvant cette formule peu vraisemblable,

---

(1) *Annales de Liebig*, t. CLIV, p. 186.

(2) *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, p. 556; 1877.

recommença l'expérience. D'après lui, il devait se faire

$$2\left(\begin{array}{l}CH^2\\ |\searrow O\\ |\nearrow\\ CH\\ |\\ CH^2Cl\end{array}\right) + 2Na = 2NaCl + \left\{\begin{array}{l}CH^2\\ |\searrow O\\ |\nearrow\\ CH\\ |\\ CH^2\\ |\\ CH^2\\ |\\ CH\\ |\searrow O\\ |\nearrow\\ CH^2\end{array}\right.$$

Il obtint le même produit que MM. Hübner et Müller; mais il constata qu'il renfermait une petite quantité de chlore dont il ne put se débarrasser. Bien que les chiffres de ses analyses se soient rapprochés de la formule $C^6H^{10}O^2$, il n'a pas conclu.

M. Hanriot [1] a réussi, dans la même réaction, à isoler un liquide bouillant à 210°-215° et qui possède exactement la formule $C^6H^{10}O^2$, indiquée par M. Claus. En outre, M. Hanriot a constaté que la matière analogue au caoutchouc qui se forme dans l'opération n'est autre chose que du dioxyde $C^6H^{10}O^2$ combiné à 2 molécules de sel marin.

Il l'a analysé après avoir constaté son insolubilité dans tous les dissolvants. Pour expliquer la formation de ce composé, ce savant le compare aux combinaisons de l'épichlorhydrine avec les chlorures de calcium, de magnésium et de zinc.

M. Fauconnier a constaté que la poudre de zinc réagit sur l'épichlorhydrine chauffée au bain d'huile, mais le mélange fait explosion lorsque sa température atteint 140°.

---

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. XVII, p. 96, et *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXXII, p. 552.

J'ai repris les expériences de MM. Hübner et Müller, Claus et Hanriot, en modifiant autant que possible les conditions dans lesquelles ils se sont placés.

Lorsqu'on ajoute quelques milligrammes de sodium à 1^{cc} d'épichlorhydrine, il se produit un vif dégagement de chaleur, accompagné d'explosion, et l'on constate qu'il s'est formé la matière solide trouvée par MM. Grimaux et Vogt.

Elle prend également naissance lorsqu'on opère sur l'épichlorhydrine étendue de plusieurs fois son volume d'éther. Dans ce dernier cas, elle reste insoluble dans l'éther qui s'empare d'une grande quantité de produits rouges et visqueux, fortement chlorés, distillant de 220° à 280° en se décomposant finalement.

Pour éviter autant que possible la formation de ces produits, il fallait, d'une part, opérer à basse température; d'autre part, ne point prolonger la réaction. L'élévation de température et la durée de l'expérience entraînaient la formation de ces matières visqueuses.

Après de nombreux essais, je me suis arrêté au mode opératoire que je vais indiquer.

On prend un ballon de 3^{lit}, muni d'un réfrigérant ascendant. On y verse 400^{gr} d'épichlorhydrine fraîchement distillée et 400^{gr} d'éther absolu. On y ajoute un morceau de sodium du poids de 50^{gr}, c'est-à-dire environ la moitié de la quantité théorique. Si l'on en prenait davantage, les rendements diminueraient. Le ballon est placé dans l'eau que l'on porte à 40°. Si la réaction est trop vive, on remplace l'eau tiède par l'eau froide. La capsule dans laquelle on opère doit être assez profonde pour que le corps du ballon puisse plonger tout entier dans l'eau. Si l'on omet de surveiller constamment l'opération et que le mélange vienne à s'échauffer trop, l'éther distille par le réfrigérant et l'explosion est inévitable.

L'opération ne doit pas durer plus de quatre heures. On

chauffe alors pendant une heure ou deux pour enlever le sodium qui pourrait rester inattaqué.

Dès le début de la réaction, la masse commence à se colorer; au bout d'une heure, elle est rouge et elle garde cette couleur. Il ne se dégage aucun gaz.

On la reprend ensuite par l'eau qui décompose des produits sodés, en fort petite quantité du reste.

L'éther dissout à peu près tout ce qui s'est formé. On le sèche sur le carbonate de potassium fondu et on le distille au bain-marie. La portion qui reste est fractionnée dans le vide. On recueille d'un côté ce qui passe jusqu'à 100° et, d'autre part, le mélange qui bout de 100° à 200°. A partir de cette température, le liquide resté dans le ballon se décompose vivement. Le résidu se transforme en une masse presque solide.

I. *Portions distillant jusqu'à* 100° *dans le vide.* — Elles sont rectifiées avec un appareil Le Bel-Henninger. Elles renferment :

1° Des traces d'alcool allylique;

2° De l'épichlorhydrine inaltérée, environ 200^{gr};

3° Un composé bouillant à 152°-153°, environ 40^{gr}. Ce n'est qu'au bout de nombreuses rectifications que l'on parvient à le séparer de l'épichlorhydrine.

II. *Portions distillant de* 100° à 200° *dans le vide.* — On y ajoute le résidu de la distillation précédente et l'on cherche à les séparer par des fractionnements effectués à la pression ordinaire.

Le thermomètre marque d'abord 160°. Il monte rapidement jusqu'à 200°, et de là progressivement jusqu'à 260°, où la décomposition devient très vive. On obtient environ 25^{gr} de ce liquide. Le poids du résidu atteint 60^{gr}.

ÉTUDE DES PRODUITS SUPÉRIEURS.

I. La matière, analogue au caoutchouc, a été étudiée par M. Hanriot qui lui attribue la formule

$$C^6H^{10}O^2 + 2NaCl.$$

J'ai constaté, comme ce savant, qu'elle est insoluble dans tous les réactifs; ceux qui l'attaquent la noircissent et la charbonnent : il est donc impossible de la purifier. Je n'ai pas cherché à l'analyser, parce que, suivant les conditions où l'on opère, elle ne présente pas toujours le même aspect; elle est tantôt plus ou moins colorée, tantôt plus ou moins visqueuse.

Il est néanmoins impossible d'admettre la formule de M. Hanriot. En effet, j'avais tenté de débarrasser de son chlore le corps qui bout à 153° et qui n'en renfermait que 1 pour 100. Sa présence était due à une petite quantité d'épichlorhydrine que la distillation n'avait pas réussi à éliminer. 40^{gr} de ce produit ont été chauffés avec 0^{gr},5 de sodium à la température du bain-marie. Une très vive effervescence s'est produite et, en même temps, la masse tout entière s'est convertie en un produit solide observé par MM. Grimaux et Vogt et analysé par M. Hanriot. On ne saurait lui attribuer la formule

$$C^6H^{10}O^2 + 2NaCl,$$

puisque, dans les conditions où je me suis placé, il ne peut renfermer plus de 3 pour 100 de chlorure de sodium. Ce dernier s'y trouve probablement interposé, ce qui est d'autant plus vraisemblable que ce *polymère* solide est indifférent à tous les dissolvants.

2° *Produits passant entre* 160° *et* 260°. — Cet étrange composé solide n'ayant rien laissé entrevoir de sa constitution, j'ai cherché à définir les produits qui distillent de

160° à 260° à la pression ordinaire. Dans le cours de mes préparations, j'en ai eu plus de 200^{gr} entre les mains et je les ai soumis aux traitements suivants :

A la distillation, le thermomètre monte tout de suite jusqu'à 200°. J'ai fractionné des portions de 10° en 10°, dans le but d'isoler le dioxyde (éb. vers 212°) de M. Hanriot et le glycol (éb. vers 223°) de MM. Hübner et Müller. Même en opérant avec le plus grand soin, il m'a été impossible de séparer un seul produit présentant un point d'ébullition fixe. Le thermomètre monte avec une régularité parfaite de 200° à 260°. Lorsque l'on rectifie plusieurs fois ces différentes portions, elles paraissent se polymériser sans décomposition apparente, et finalement la plus grande partie bout au-dessus de 260°. Il reste alors un liquide visqueux, rouge, que la chaleur transforme finalement en produits solides. On arrive aux mêmes résultats en opérant sous pression réduite.

Il résulte de cet examen attentif que l'action du sodium sur l'épichlorhydrine produit un liquide bouillant à 153°, qui par la chaleur de la réaction ou par l'action du sodium se polymérise en passant par une série de corps bouillant au-dessus de 200°. Le terme final de cette polymérisation serait la masse solide décrite plus haut.

J'ai tenté sur ces dérivés liquides une série de réactions dans le but de les isoler et de les caractériser. Ils renferment tous de 2 à 6 pour 100 de chlore, qu'on ne peut éliminer par le sodium puisqu'il les décompose.

Le phénate de sodium, en solution alcoolique, ne réussit pas à les débarrasser du chlore. Il en est de même de l'alcoolate de sodium. Ces corps cependant réagissent facilement sur le chlore de l'épichlorhydrine. Les produits dont je viens de parler sont insolubles dans l'eau et un peu plus denses.

L'hydrogène naissant est sans effet sur eux.

Chauffés à 200° pendant seize heures avec de l'acide

iodhydrique concentré, ils se polymérisent et donnent une masse noire insoluble dans la potasse.

L'eau acidulée ne les attaque point au bout de dix heures.

Chauffés pendant six jours à 100° avec de l'eau, ils s'y dissolvent partiellement. La moitié environ a pris une couleur noire et surnage dans le liquide. La solution aqueuse est chlorée, acide, incristallisable. Elle se décompose à la distillation dans le vide.

Ils fixent les hydracides gazeux, même à froid.

Dans une portion refroidie on fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec; il est absorbé avec dégagement de chaleur. Quand le liquide est saturé, on le distille dans le vide; il ne présente aucun point d'ébullition fixe. La potasse concentrée l'attaque vivement à 100° en enlevant HCl. J'avais espéré, après ces deux réactions, retrouver le produit primitif complètement purifié. Il n'en est rien. Ce liquide contient encore du chlore. En partant d'une fraction qui bout de 210° à 220°, on retombe sur un corps qui bout de 210° à 250°.

Tous ces essais ont été faits avec les liquides distillant de 180° à 190°, de 210° à 220°, de 220° à 230°, de 240° à 250°. Si les résultats obtenus sont négatifs, ils tendent à prouver l'impossibilité d'admettre parmi ces corps le glycol de MM. Hübner et Müller et le dioxyde de M. Hanriot. Ils présentent plutôt les caractères de ces polymères inconnus que les moyens actuels de la Chimie sont impuissants à étudier.

ACTION DU SODIUM SUR L'ÉPIBROMHYDRINE ET SUR L'ÉPIIODHYDRINE.

Le sodium se comporte avec l'épibromhydrine de la même façon qu'avec l'épichlorhydrine.

L'alcool allylique, maintenu à —10° et traité par le brome, fixe ce métalloïde en donnant naissance à deux

dibromhydrines. La première, $CH^2Br - CHBr - CH^2OH$, bout à 212°; l'autre, $CH^2Br - CHOH - CH^2Br$, à 218°. Leur mélange est transformé par la potasse ou la soude en épibromhydrine, qui distille à 134° et non à 138°, comme l'indique M. Reboul. Cette épibromhydrine est vivement attaquée par le sodium, en présence de l'éther. Il se forme également un corps qui bout à 152°-153°. Les rendements ne sont pas meilleurs que lorsqu'on opère avec l'épichlorhydrine.

L'épiiodhydrine se comporte de même: mais il n'y a aucune raison pour la substituer à l'épichlorhydrine.

J'ai essayé d'améliorer les résultats en faisant réagir un métal diatomique sur l'épichlorhydrine.

Le magnésium l'attaque à peine. L'amalgame de baryum est un peu plus actif. Cet alliage s'obtient en traitant par de l'amalgame de sodium à 3 pour 100 une solution saturée et bouillante de chlorure de baryum.

L'amalgame de baryum ainsi obtenu est mou, butyreux. A 120°, il réagit peu sur l'épichlorhydrine.

Si l'on emploie cette dernière en solution dans la benzine et qu'on chauffe à l'ébullition, il ne se fait qu'une très petite quantité de chlorure de baryum.

En présence de l'éther sec, le chlore se détache plus facilement. Il se forme du chlorure de baryum et l'on trouve le composé qui distille à 153°; mais les résultats sont plus que médiocres. Le baryum ne réagit pas sur le chlore de l'épichlorhydrine avec une énergie comparable à celle du sodium.

J'ai dû abandonner ces tentatives pour en revenir à mes premières expériences, dans lesquelles les rendements ne dépassent jamais 10 pour 100 du poids de l'épichlorhydrine employée.

ÉTUDE DU COMPOSÉ QUI BOUT A 152°-153°.

On le sépare de l'épichlorhydrine en les fractionnant au moyen d'un appareil Le Bel-Henninger à six plateaux. Au bout d'une dizaine de rectifications on parvient à les isoler. Cependant, il faut avoir entre les mains une assez grande quantité de matière. Dans les premières opérations que j'ai faites, portant seulement sur 400gr d'épichlorhydrine, le corps obtenu renfermait toujours de 1 à 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 de chlore, et, par suite, l'analyse accusait 1,5 pour 100 en moins de carbone.

Si l'on traite, en cinq fois, 2kg d'épichlorhydrine par 250gr de sodium, on arrive à préparer 200gr de matière absolument pure, distillant à 153°.

L'analyse a donné :

	gr
Matière	0,2932
CO^2	0,6778
H^2O	0,2360

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^{10}O^2$.
C	63,04	63,15
H	8,94	8,77

La densité de vapeur, prise dans l'aniline, a donné le résultat suivant :

Matière	0,1047
t	17°
Volume	23cc,3
Pression	728mm,9
Trouvé	4,19
Calculé pour $C^6H^{10}O^2$	3,95

La formule brute de ce corps est donc $C^6H^{10}O^2$. On pourrait la développer de la façon suivante :

$$\left.\begin{array}{l} CH^2 \\ \mid \;\; \searrow O \\ \mid \;\; \nearrow \\ CH \\ \mid \\ CH^2\,Cl \\ CH^2\,Cl \\ \mid \\ CH \\ \mid \;\; \searrow O \\ \mid \;\; \nearrow \\ CH^2 \end{array}\right\} + 2Na = 2NaCl + \left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ \mid \;\; \searrow O \\ \mid \;\; \nearrow \\ CH \\ \mid \\ CH^2 \\ \mid \\ CH^2 \\ \mid \\ CH \\ \mid \;\; \searrow O \\ \mid \;\; \nearrow \\ CH^2 \end{array}\right.$$

Sans vouloir rien préjuger de sa structure, que je vais chercher à établir par les réactions, je lui donnerai provisoirement le nom de dioxyde hexylénique.

C'est un corps liquide incolore. Il possède une odeur caractéristique assez agréable. Il est un peu plus léger que l'eau. Il en dissout fort peu et il y est complètement insoluble à froid. A l'ébullition, il se dissout dans vingt fois son volume d'eau ; il ne s'y combine que si l'action se prolonge à 100° pendant plusieurs heures.

Il est très stable ; la chaleur ne l'altère qu'à la longue. Il se polymérise alors en donnant des produits qui distillent au-dessus de 200°.

Il se combine avec le bisulfite de sodium et avec le chlorure de magnésium. Il réduit le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling.

ACTION DE L'EAU.

L'eau ne se combine pas à froid avec le dioxyde, même après plusieurs mois.

A la température de 100°, l'hydratation se fait en cinq ou six heures. On chauffe en tube scellé au bain-marie.

Mais, si l'eau que l'on emploie est acidulée par de l'acide sulfurique et que l'on opère à 100°, la réaction se fait presque instantanément.

Si l'on abandonne à la température ordinaire le dioxyde et l'eau acidulée, au bout de deux ou trois semaines, la surface de séparation a disparu, le mélange s'est combiné.

Cette réaction de l'eau, en présence d'une trace d'acide, paraît être la caractéristique des oxydes dans lesquels l'oxygène est relié à 2 atomes de carbone voisins

$$\underbrace{CH^2 - CH}_{O} -.$$

J'ai été amené à l'employer de la manière qui suit :

L'iode se fixe sur l'aldéhyde [1] en présence de l'eau et de l'acide iodique. En essayant la même réaction sur l'épichlorhydrine à la température ordinaire, j'ai pu constater que celle-ci se dissolvait peu à peu dans l'eau. Le mélange, saturé de carbonate de sodium, est repris par l'éther qui dissout de la monochlorhydrine accompagnée d'une petite quantité de dichlorhydrine et de glycérine :

$$\left.\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \\ \diagup \end{matrix}\!O \right\} + H^2O = \left\{ \begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CHOH. \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix} \right.$$

La monochlorhydrine ainsi obtenue bout à 125° à la pression de 8^{mm}. Elle donne avec une solution de carbonate de potassium un précipité insoluble dans l'eau froide ou bouillante. Ce dernier réactif, indiqué par M. Hanriot, permet de caractériser la monochlorhydrine.

Tout acide, autre que l'acide iodique, permet de fixer

---

(1) M. Chautard, Thèses présentées à la Faculté des Sciences de Paris le 25 juin 1888.

l'eau sur l'épichlorhydrine, immédiatement à 100°, au bout de quelques jours à la température ordinaire.

J'ai vérifié ce fait avec les acides iodique, chlorhydrique et sulfurique. C'est ordinairement avec ce dernier que j'ai opéré. Il suffit d'en prendre 1 goutte pour 10^{gr} d'épichlorhydrine et 10^{gr} d'eau.

Pendant que j'étudiais cette réaction, M. Fauconnier [1], de son côté, la constatait avec l'épichlorhydrine et une solution d'acide hypochloreux. Carius avait prétendu que l'épichlorhydrine fixait peu à peu l'acide hypochloreux et que le produit ainsi formé était converti par la potasse en un alcool tétratomique en C^3, la propylphycite. M. Fauconnier a démontré que l'acide hypochloreux transforme, par fixation d'eau, l'épichlorhydrine en monochlorhydrine et que cette dernière donne avec la potasse de la glycérine et non de la propylphycite.

D'après la formule que j'ai attribuée plus haut au dioxyde $C^6H^{10}O^2$, il devrait fixer 2 molécules d'eau et donner un alcool tétratomique en C^6. On sait en effet que le dioxyde de l'érythrite se combine facilement avec l'eau et régénère l'alcool tétratomique :

$$\left.\begin{array}{l} CH^2 \\ \mid \quad \rangle O \\ CH \\ \mid \\ CH \\ \mid \quad \rangle O \\ CH^2 \end{array}\right\} + 2H^2O = \left\{\begin{array}{l} CH^2OH \\ \mid \\ CHOH \\ \mid \\ CHOH \\ \mid \\ CH^2OH \end{array}\right.$$

De même, je devais avoir

$$C^6H^{10}O^2 + 2H^2O = C^6H^{10}(OH)^4.$$

J'ai d'abord essayé de faire cristalliser dans le vide le

---

(1) Mémoire déjà cité.

produit de l'action de l'eau sur le dioxyde, mais il est resté liquide, même au bout de six mois. Je l'ai ensuite soumis à la distillation dans le vide. Il passe (pression 20mm) à la température de 145°. Son point d'ébullition est très fixe. C'est un liquide incolore, un peu visqueux, d'un goût à la fois sucré et piquant. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'analyse a donné

Matière	0,1524
CO^2	0,303
H^2O	0,1262

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Théorie pour $C^6H^{12}O^3$.
C	54,25	54,54
H	9,20	9,09

Pour l'alcool tétratomique $C^6H^{14}O^4$, on devrait avoir

C	45,57
H	8,85

D'après les résultats de mes analyses, on peut affirmer que le dioxyde n'a fixé qu'une seule molécule d'eau. Sa formule est donc $C^6H^{10}O(OH)^2$.

Je désignerai ce composé par le nom de glycol-oxyde hexylénique. A la longue, il se polymérise quelque peu.

J'ai essayé d'y fixer une seconde molécule d'eau, en le chauffant longtemps, soit en présence de l'eau pure, soit en présence de l'eau acidulée.

L'eau n'a eu aucune action. S'il y a eu une légère formation de produits supérieurs, ceux-ci n'ont pas été plus abondants que lorsqu'on chauffe le glycol oxyde pur dans les mêmes conditions. On voit donc, dès maintenant, que les 2 atomes d'oxygène du dioxyde diffèrent entre

eux, sinon dans leur position, du moins dans leurs propriétés chimiques.

Si ces 2 atomes d'oxygène avaient été éthyléniques, j'aurais dû obtenir par l'action de l'eau l'érythrite $C^6H^{10}(OH)^4$.

Il eût été assez intéressant de la préparer pour éclaircir un travail de M. Georges Wagner [1]. Ce chimiste, en oxydant le diallyle par le permanganate de potassium, a préparé deux alcools tétratomiques $C^6H^{10}(OH)^4$. L'un d'eux fond à 95°,5, l'autre à une température que l'auteur n'indique pas; mais il n'a eu que juste assez de matière pour les analyses. Il n'a pu déterminer la constitution exacte de ces alcools tétratomiques.

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

Le dioxyde est chauffé à 180° en tube scellé pendant 15 heures avec un excès d'anhydride acétique. A l'ouverture du tube, on constate l'absence de pression. Le liquide s'est coloré, tout en restant transparent. On le neutralise par une solution de carbonate de potassium. Il reste, au fond du vase où l'on opère, une huile lourde, insoluble dans l'eau. On reprend par l'éther qui s'en empare et l'on sèche l'éther sur du carbonate de potassium fondu. On chasse l'éther et l'on distille dans le vide l'acétine qui s'est formée. Elle passe entièrement à la température de 141°.

C'est un liquide incolore, qui possède une odeur rappelant celle des chloracétines de la glycérine. Il est insoluble dans l'eau, mais se dissout dans l'alcool, dans l'éther, le chloroforme, etc.

A l'analyse on trouve

Matière	0,1317
CO^2	0,2685
H^2O	0,088

[1] *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, p. 3343; 1888.

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Théorie. pour $C^{10}H^{16}O^5$.
C...............	55,60	55,55
H...............	7,42	7,40

La formule est donc

$$C^6H^{10}O(OCOCH^3)^2.$$

Le dosage de l'acide acétique est fait par la méthode connue, qui consiste à chauffer l'acétine avec un excès de baryte pure et de l'alcool à 50°. On opère au bain-marie en tube scellé. Au bout de trois heures on reprend le mélange étendu d'eau et porté à 100° par un courant d'acide carbonique. La baryte en excès se précipite à l'état de carbonate de baryum. On filtre, le liquide renferme de l'acétate de baryum, que l'on décompose par l'acide sulfurique.

Matière............................	0,443
SO^4Ba............................	0,477

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Théorie.
SO^4Ba....	107,67	107,87

D'après ces analyses, on constate que le dioxyde n'a fixé qu'une seule molécule d'anhydride acétique, en donnant naissance à une diacétine oxyde :

$$C^6H^{10}O^2 + \left\{\begin{matrix} CH^3 - CO \\ CH^3 - CO \end{matrix}\right\rangle O = C^6H^{10}O(OCOCH^3)^2.$$

Afin d'y fixer une seconde molécule d'anhydride acétique, je l'ai chauffée en tube scellé avec ce dernier corps en excès à la température de 180° pendant vingt-quatre heures. La diacétine oxyde reste inaltérée. Le second atome d'oxygène se refuse à se combiner avec l'anhydride acétique.

Non seulement le dioxyde fixe une molécule d'anhydride acétique, mais il est susceptible de se comporter de même avec un grand nombre d'anhydrides de la série grasse et de la série aromatique. Je l'ai vérifié sommairement avec quelques-uns d'entre eux. Je n'ai point cherché à étudier ces combinaisons. Un tel travail eût dépassé les limites que je me suis imposées. Il me suffit d'indiquer la généralité de cette réaction.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

Avec le dioxyde et l'acide acétique cristallisable on opère comme précédemment, en se plaçant exactement dans les mêmes conditions. Du reste on obtient la même diacétine bouillant à 141° dans le vide à la pression de 15mm.

Le dosage de l'acide acétique a fourni pour le sulfate de baryum :

Matière............................	0,5298
SO^4Ba............................	0,5707

ou, en centièmes,

Trouvé.	Calculé.
107,71	107,87

Je n'ai point obtenu de monoacétine. La réaction se passe probablement en deux phases :

$$C^6H^{10}O^2 + CH^3 - CO^2H = C^6H^{10}O\begin{cases} OH \\ O\,CO\,CH^3 \end{cases}$$

qui réagit à son tour sur une seconde molécule d'acide acétique

$$C^6H^{10}O\begin{cases} OH \\ O\,CO\,CH^3 \end{cases} + CH^3 - CO^2H$$
$$= H^2O + C^6H^{10}O(O\,CO\,CH^3)^2.$$

Le dioxyde se combine de même avec les autres acides organiques.

ACTION DU CHLORURE D'ACÉTYLE.

On chauffe le dioxyde et le chlorure d'acétyle et on les traite comme dans les deux réactions précédentes.

La chloracétine qui s'est formée par fixation du chlorure d'acétyle bout à 115° sous la pression de 16mm ; mais il est difficile de l'obtenir à l'état de pureté. Elle est mélangée de chlorhydrine provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur le dioxyde. Aussi les résultats des dosages de chlore montrent que ce dernier y est en excès.

ACTION DES HYDRACIDES.

Lorsqu'on chauffe le dioxyde à 100° avec l'acide chlorhydrique en solution, la matière noircit et l'on n'obtient aucun résultat net. Si l'on fait passer dans le dioxyde refroidi un courant de gaz chlorhydrique sec, il est absorbé avec dégagement de chaleur. Lorsque l'acide chlorhydrique ne se dissout plus, on arrête l'opération et l'on distille dans le vide. A la température de 104°-105° passe un liquide incolore, plus lourd que l'eau, dans laquelle il est peu soluble.

Le dosage de chlore a donné les résultats suivants :

Matière	0,2103
Ag Cl	0,2021

ou, en centièmes,

Trouvé pour Cl.	Calculé.
23,76	23,58

Du reste, les rendements sont à peu près théoriques. Avant toute analyse, on peut affirmer que le dioxyde n'a fixé qu'une seule molécule de gaz chlorhydrique. Il suffit de peser la matière avant l'opération et après.

Si l'on soumet cette chlorhydrine oxyde à un nouveau

traitement par l'acide chlorhydrique, la matière s'altère profondément; la distillation ne donne rien de net.

La chlorhydrine oxyde, traitée par la potasse, régénère le dioxyde à l'état de pureté parfaite. Elle se distingue en cela des produits obtenus avec l'acide chlorhydrique et les composés distillant au-dessus de 200°, dont j'ai parlé plus haut.

L'acide bromhydrique se comporte comme le précédent; la bromhydrine oxyde ainsi obtenue bout à 120° dans le vide; elle est incolore, plus lourde que l'eau. La potasse agit sur elle comme sur la chlorhydrine oxyde. Un courant prolongé de gaz bromhydrique l'altère également.

Le dosage de brome a donné les résultats suivants :

Matière	0,4298
AgBr	0,4193

ce qui donne, en centièmes,

Trouvé pour Br.	Calculé.
41,52	41,02

L'acide iodhydrique produit une iodhydrine oxyde. Elle bout à 128°-130° dans le vide.

Dosage d'iode :

Matière	0,259
AgI	0,252

soit, en centièmes,

Trouvé pour I.	Calculé.
52,56	52,47

C'est un liquide coloré en rouge. Je n'insiste pas sur ses propriétés ; elles sont analogues à celles de la chlorhydrine et de la bromhydrine oxyde.

En résumé, le dioxyde se comporte avec les hydracides

comme avec l'eau, les acides, anhydrides, etc.; il ne fixe qu'une seule molécule. Un seul de ses oxygènes ressemble à celui de l'épichlorhydrine au point de vue de ses propriétés chimiques.

L'acide chlorhydrique transforme l'épichlorhydrine en dichlorhydrine symétrique :

$$\left.\begin{array}{l} CH^2 \diagdown \\ | \quad\quad\; O \\ CH \diagup \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right\} + HCl = \left\{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH\,OH. \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right.$$

Par analogie on peut donner les formules suivantes aux dérivés que je viens de décrire :

$$C^6H^{10}O\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown Cl\end{array}$$

$$C^6H^{10}O\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown Br\end{array}$$

$$C^6H^{10}O\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown I\end{array}$$

en faisant toutefois des réserves sur la position de l'oxygène non attaqué, comme je l'ai déjà indiqué.

ACTION DE L'HYDROGÈNE NAISSANT.

1° *En solution acide.* — J'ai traité le dioxyde par le zinc et l'acide acétique. Au bout d'un jour, la réaction est terminée. La masse est épuisée par l'éther qui s'empare d'un liquide bouillant à 137° dans le vide (25^{mm}). Ce corps n'est autre que du dioxyde qui, au lieu de se réduire, a fixé une molécule d'acide acétique

$$C^6H^{10}O^2 + CH^3 - CO^2H = C^6H^{10}O^2\begin{array}{l}\diagup OH \\ \diagdown CO\,CH^3\end{array}$$

Analyse.

	Trouvé.
Matière	0,2962
CO^2	0,5963
H^2O	0,2194

ou, en centièmes,

	Calculé.	Théorie.
C	54,90	55,17
H	8,22	8,04

2° *En solution alcaline.* — Le dioxyde est traité par l'amalgame de sodium en présence de l'eau. On a soin de maintenir le mélange à la température ordinaire. Dans ces conditions, il n'y a pas de réduction. Ce fait peut s'expliquer par l'insolubilité du dioxyde dans l'eau. D'autre part, comme il reste à la surface, il n'est point en contact immédiat avec le point où se produit l'hydrogène.

Pour remédier à ces inconvénients, j'ai pris comme dissolvant l'alcool aqueux. Au bout de quelques jours, l'odeur du dioxyde a disparu. On enlève le mercure et l'on neutralise la solution par un courant de gaz carbonique. On distille dans le vide pour chasser l'alcool et une partie de l'eau, et l'on épuise la masse par l'éther. Ce dernier s'empare d'un liquide qui commence à bouillir à 110° dans le vide; mais le thermomètre monte jusqu'à 150° sans présenter de point fixe. On a donc affaire à un mélange.

De nombreuses analyses ont été faites avec différentes portions et elles accusent toujours la présence d'un produit d'hydrogénation et d'un produit d'hydratation du dioxyde. Lesnombres trouvés sont intermédiaires entre ceux que devraient donner ces deux produits.

L'hydratation s'expliquerait facilement par l'action de l'eau en présence de laquelle on a opéré.

Dans ces conditions, il m'a été impossible de savoir si

un seul ou les 2 atomes d'oxygène du dioxyde avaient subi l'hydrogénation.

La distillation ne m'ayant pas permis d'isoler le produit de l'hydrogénation à l'état de pureté, j'ai essayé si la séparation serait plus facile en opérant sur les acétines.

Le liquide résultant de l'action de l'amalgame de sodium sur le dioxyde est chauffé pendant quinze heures à 180° avec un excès d'anhydride acétique. La combinaison neutralisée par le carbonate de potassium et distillée dans le vide bout d'abord à 115°, puis le thermomètre monte peu à peu jusqu'à 140°. Les analyses des différentes portions n'ont donné aucun résultat concluant. La séparation des acétines ne se fait pas mieux que celle des matières qui ont servi à les préparer.

ACTION DU SODIUM SUR LE DIOXYDE EN PRÉSENCE DE L'ALCOOL ABSOLU.

40gr de dioxyde ont été hydrogénés par le sodium en présence de l'alcool absolu. J'ai obtenu ainsi un liquide bouillant dans le vide entre 110° et 150°. L'analyse de la portion passant vers 115° n'indique rien de précis. Il s'est probablement formé, outre le produit d'hydrogénation, une combinaison de dioxyde et d'alcool.

Il me reste à indiquer toute une série de réactions dont l'étude n'est pas achevée et ne saurait l'être actuellement parce qu'elle nécessite l'emploi d'une trop grande quantité de matière première. Il faudrait avoir entre les mains plusieurs kilogrammes de dioxyde pour élucider les réactions complexes du chlore, du brome, du perchlorure et du perbromure de phosphore, de l'ammoniaque, de l'aniline et en général des amines. C'est à peine si toutes ces questions ont été résolues avec l'épichlorhydrine, dont la préparation est assez facile.

Le chlore réagit sur le dioxyde, le brome également.

Ce dernier donne naissance à un corps blanc, solide, insoluble dans tous les réactifs. Le brome se fixe d'abord, puis, peu à peu, il se dégage de l'acide bromhydrique. Les produits liquides qui se sont formés ne distillent point dans le vide; ils sont incristallisables. La potasse alcoolique les décompose en dérivés bromés que je n'ai pu séparer à la distillation.

En résumé, la constitution du dioxyde $C^6H^{10}O^2$ n'est pas complètement établie. J'ai pu démontrer que l'un de ses atomes d'oxygène se comporte comme celui des oxydes éthyléniques. L'autre est plus indifférent aux réactifs et les expériences que j'ai faites ne me permettent point encore de déterminer sa fonction.

ISOMÈRE DE L'ÉPICHLORHYDRINE

(ÉPICHLORHYDRINE-β).

MM. Friedel et Silva [1] ont fait réagir le chlorure d'iode ICl sur le propylène. Ce gaz traversait une solution de chlorure d'iode dans six fois son poids d'eau. Ces deux savants ont obtenu du chloroiodure de propylène

$$CH^3 - CHCl - CH^2I.$$

Sous l'action de la potasse, ce composé perd une molécule d'acide iodhydrique et se transforme en propylène chloré

$$CH^3 - CCl = CH^2.$$

Il paraît ressortir de cette expérience deux faits importants :

1° Le chlore se fixe sur le carbone qui renferme le moins d'hydrogène, l'iode sur celui qui en renferme le plus;

2° La potasse enlève de préférence l'acide iodhydrique.

---

[1] *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XVII, p. 535.

Si l'on substitue l'alcool allylique au propylène, doit-on se trouver dans les mêmes conditions ? Il était intéressant de résoudre la question.

Si le chlorure d'iode se comporte avec l'alcool allylique comme avec le propylène, on doit trouver une chloroiodhydrine de la glycérine $CH^2OH - CHCl - CH^2I$. Celle-ci, soumise à l'action de la potasse, ne peut donner naissance à l'alcool allylique chloré $CH^2OH - CCl = CH^2$ par élimination d'une molécule d'acide iodhydrique. Elle doit, au contraire, produire l'isomère de l'épichlorhydrine :

$$\left.\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2I \end{array}\right\} + KOH = O \begin{array}{l} \diagup \\ \\ \diagdown \end{array} \left.\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2 \end{array}\right\} + KI + H^2O.$$

On sait, en effet, que, d'après une équation analogue, les deux dichlorhydrines et les deux dibromhydrines se transforment en épichlorhydrine ou épibromhydrine ordinaire.

Mais, dans l'action du chlorure d'iode sur l'alcool allylique, l'iode peut se fixer au milieu, le chlore au bout de la chaîne, et l'on aurait alors la chloroiodhydrine

$$CH^2OH - CHI - CH^2Cl,$$

qui régéérrerait par la potasse l'épichlorhydrine ordinaire

$$\underbrace{CH^2 - CH}_{O} - CH^2Cl$$

avec départ d'acide iodhydrique.

Enfin il peut exister une troisième chloroiodhydrine. C'est celle que M. Reboul [1] a obtenue en traitant l'épichlorhydrine par l'acide iodhydrique.

Si l'on traite l'épichlorhydrine ordinaire par l'acide chlorhydrique, on obtient de la dichlorhydrine symétrique

---

[1] Mémoire cité.

$CH^2Cl - CHOH - CH^2Cl$ bouillant à 174°, l'autre dichlorhydrine $CH^2Cl - CHCl - CH^2OH$ ne se forme point.

On peut admettre que l'acide iodhydrique se place de la même façon que l'acide chlorhydrique et que la chloroiodhydrine de M. Reboul a pour formule

$$CH^2I - CHOH - CH^2Cl.$$

Elle ne peut que régénérer l'épichlorhydrine ordinaire lorsqu'on la soumet à l'action des alcalis

$$\left.\begin{matrix} CH^2I \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}\right\} + KOH = \left\{\begin{matrix} CH^2 \searrow \\ | \quad\;\; O \\ CH \nearrow \\ | \\ CH^2Cl \end{matrix}\right\} + KI + H^2O.$$

C'est ce que M. Reboul a démontré dans son Mémoire déjà cité.

M. Henry (1) a également obtenu une chloroiodhydrine de la glycérine en soumettant l'alcool allylique à l'action du chlorure d'iode. D'après cet éminent chimiste, ce composé donne de l'épichlorhydrine lorsqu'on le chauffe avec la potasse.

Ces résultats de M. Henry amènent aux conclusions suivantes, d'après la simple inspection des formules :

$$CH^2OH - CH = CH^2 + ClI = CH^2OH - CHI - CH^2Cl,$$

$$CH^2OH - CHI - CH^2Cl + KOH = \underbrace{CH^2 - CH}_{O} - CH^2Cl + KI + H^2O.$$

Il ne pourrait en être ainsi en admettant que l'iode se fixât à l'extrémité de la chaîne, à moins de supposer une transposition moléculaire bien improbable du reste.

Ainsi, d'après les expériences de M. Henry, le chlorure

---

(1) *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, 1870, p. 351.

d'iode ne se fixe pas sur l'alcool allylique comme sur le propylène; ce savant place donc l'iode sur le carbone primaire de l'alcool allylique. D'après MM. Friedel et Silva, il se fixe sur le carbone secondaire du propylène.

En présence de cette contradiction, j'ai repris le travail de M. Henry, en opérant sur d'assez grandes quantités de matière. Cette précaution était nécessaire, car la réaction peut être complexe.

Le chlorure d'iode peut se combiner de deux façons et donner naissance aux deux chloroiodhydrines

$$CH^2OH - CHCl - CH^2I \quad \text{et} \quad CH^2OH - CHI - CH^2Cl.$$

D'autre part, si la potasse enlève de préférence l'acide iodhydrique, il peut se faire qu'elle élimine aussi une certaine quantité d'acide chlorhydrique. Il est possible qu'elle ait plus d'affinité pour le premier, sans néanmoins rester indifférente au second.

On doit alors obtenir les deux épichlorhydrines et les deux épiiodhydrines isomériques, ces dernières en quantité moindre.

$$CH^2OH - CHI - CH^2Cl + KOH = \underbrace{CH^2 - CH}_{O} - CH^2Cl + KI + H^2O$$

$$CH^2OH - CHCl - CH^2I + KOH = \underbrace{CH^2 - CHCl - CH^2}_{O} + KI + H^2O,$$

$$CH^2OH - CHI - CH^2Cl + KOH = \underbrace{CH^2 - CHI - CH^2}_{O} + KCl + H^2O$$

$$CH^2OH - CHCl - CH^2I + KOH = \underbrace{CH^2 - CH}_{O} - CH^2I + KCl + H^2O.$$

L'expérience vient confirmer cette dernière hypothèse. Ces quatre composés se produisent comme je viens de

l'indiquer. En outre, il se forme une grande quantité d'alcool allylique.

ACTION DU CHLORURE D'IODE SUR L'ALCOOL ALLYLIQUE. PRÉPARATION DE L'ALCOOL ALLYLIQUE.

J'ai préparé l'alcool allylique par le procédé d'Henninger et Tollens.

La glycérine est chauffée avec $\frac{1}{4}$ de son poids d'acide oxalique. Un thermomètre plonge dans le mélange et l'on recueille les portions qui passent entre 190° et 260°. Elles renferment de l'alcool allylique. La réaction achevée, on ajoute au résidu très abondant une nouvelle portion de glycérine et de l'acide oxalique. On recommence à chauffer; mais, vers 100°, il se produit un boursouflement tel que la masse passe dans le réfrigérant. Il faut attendre plusieurs heures, chauffer très lentement jusqu'à la température de 140°.

J'ai remédié à cet inconvénient en chauffant chaque fois le mélange, jusqu'à 150°, dans une grande capsule. A cette température, le boursouflement a cessé et l'alcool allylique n'a pas encore commencé à se dégager. On verse alors la masse dans le ballon maintenu chaud avec lequel on opère. Cette petite modification, malgré sa simplicité, abrège de moitié la durée des opérations, et c'est pourquoi j'ai cru bon de l'indiquer ici.

L'alcool allylique ainsi obtenu est purifié par les moyens ordinaires. On le distille avec une très petite quantité de potasse et on l'abandonne pendant plusieurs jours sur du carbonate de potassium fondu qui achève de le dessécher.

PRÉPARATION DU CHLORURE D'IODE.

On prend un flacon de 6^{lit}. On y verse 4^{lit} d'eau et 1^{kg} d'iode finement pulvérisé. On le maintient dans la glace ou dans l'eau froide et on y fait passer un rapide courant

de chlore jusqu'à ce que les $\frac{9}{10}$ environ de l'iode se soient combinés. Pendant tout le temps de l'opération, il faut agiter le mélange. A la fin, on l'abandonne à lui-même pendant quelques heures; le chlore dissous dans l'eau achève de se combiner à l'iode libre. Le chlorure d'iode doit être rouge et limpide.

PRÉPARATION DES CHLOROIODHYDRINES.

Dans un ballon de 6^{lit}, plongé dans l'eau froide, on met 400^{gr} d'alcool allylique mélangé de glace pilée et l'on y fait couler lentement le chlorure d'iode par un entonnoir à brome, en ayant soin d'agiter constamment le ballon.

A mesure que le chlorure d'iode arrive au contact de l'alcool, il se décolore. Bientôt on constate la formation d'une huile lourde, qui augmente peu à peu jusqu'à la fin de la réaction. On reconnaît que celle-ci est terminée lorsque le liquide prend une teinte jaunâtre. L'huile lourde est séparée de la couche aqueuse, qui surnage. Cette dernière est agitée deux ou trois fois avec de l'éther, qui s'empare d'une notable quantité de chloroiodhydrine maintenue en solution dans l'eau.

L'éther est chassé par la distillation; le produit qui reste est ajouté à la portion séparée directement par décantation. Cette masse ne tarde pas à se colorer peu à peu en rouge. On la rectifie dans le vide.

Dès le début, il passe un liquide fortement coloré par l'iode. Mais le thermomètre monte rapidement jusqu'aux environs de 140° et les vapeurs se décolorent presque complètement. Il y a fort peu de résidu.

En partant de 1^{kg} d'iode, on devrait obtenir 1275^{gr} de chlorure d'iode. Celui-ci fixerait 470^{gr} d'alcool allylique pour donner 1745^{gr} de chloroiodhydrine. La distillation ne fournit pas plus de 1^{kg} de ce dernier composé. Il faut

y ajouter 100gr au plus de produits plus légers et de résidus. La disparition du reste peut s'expliquer par la formation de l'acide iodique dans le chlorure d'iode. Il est probable aussi qu'il y a oxydation d'une portion de l'alcool allylique. On peut constater que les eaux d'où l'on a extrait la chloroiodhydrine sont fortement acides. Lorsqu'on les neutralise par les carbonates alcalins, il se produit de l'iodoforme, et les iodates cristallisent peu à peu.

ACTION DE LA SOUDE SUR LES CHLOROIODHYDRINES.

Les chloroiodhydrines ne sauraient être séparées par la distillation. On les place dans un ballon après les avoir dissoutes dans deux ou trois fois leur volume d'éther sec. Ce ballon est muni d'un réfrigérant ascendant et d'un large tube qui servira à l'introduction de la soude pulvérisée. On chauffe d'abord au bain-marie jusqu'à 40°. Dès que l'éther commence à bouillir, on cesse de chauffer et l'on ajoute par petites portions la soude aussi finement pulvérisée que possible. Cette matière a été d'abord fondue et complètement desséchée, ce qui permet de la réduire en poussière plus fine.

A chaque introduction de la soude, il se produit un vif dégagement de chaleur, et la masse éthérée se décolore. Dès qu'elle commence à reprendre une teinte rougeâtre, on ajoute une nouvelle portion de matière. Pendant toute la durée de l'opération, on a soin d'agiter fortement le ballon. Lorsque le liquide reste incolore, on arrête; on reprend par l'eau, qui dissout les matières minérales. L'éther est séparé et séché sur du carbonate de potassium fondu. On distille ensuite avec un appareil à plateaux.

Jusqu'à 40° passe l'éther. A partir de cette température, le thermomètre monte rapidement et se fixe aux environs de 96°. On continue jusqu'à ce qu'il atteigne 110°. Ce qui reste dans le ballon est rectifié dans le vide. Tout ce qui

passe avant 120° est mis à part; le reste est formé de chloroiodhydrines inaltérées, environ 100gr. On ne contate point la présence de produits supérieurs.

Les liquides bouillant depuis 40° à la pression ordinaire jusqu'à 120° dans le vide sont soumis à un très grand nombre de fractionnements. Ils renferment :

1° De l'alcool allylique ordinaire distillant à 96°. Il se forme en quantité notable.

2° De l'épichlorhydrine ordinaire bouillant à 115°-116°. Pour la séparer complètement de l'alcool allylique, on prend les portions passant entre 98° et 114° et on les agite avec du chlorure de calcium pulvérisé. Ce dernier s'empare de l'alcool allylique et n'altère pas beaucoup l'épichlorhydrine si le contact n'est pas trop prolongé. On sait en effet que l'épichlorhydrine se combine à la longue avec le chlorure de calcium en donnant un produit solide.

3° Un corps bouillant de 132° à 134°. C'est l'isomère de l'épichlorhydrine.

4° De l'épiiodhydrine ordinaire (éb. 160°-162°). M. Reboul lui attribue 168° comme point d'ébullition.

5° L'isomère de l'épiiodhydrine qui distille de 172° à 174°.

En partant de 1kg de chloroiodhydrines, les rendements sont assez faibles, puisqu'on obtient seulement :

Environ 50gr d'alcool allylique, 50gr d'épichlorhydrine-α, 40gr d'épichlorhydrine-β, 15gr d'épiiodhydrine-α, 10gr d'épiiodhydrine-β.

Ces résultats confirment l'opinion que j'ai émise plus haut, à propos de l'action du chlorure d'iode sur l'alcool allylique. Si l'on n'avait pas affaire à un mélange des deux chloroiodhydrines

$$CH^2OH-CHI-CH^2Cl \quad \text{et} \quad CH^2OH-CHCl-CH^2I,$$

on ne pourrait expliquer la formation de ces isomères, à moins d'admettre des transpositions moléculaires qui s'ef-

fectueraient à une température inférieure à 40°, lorsqu'on les traite par la soude en présence de l'éther. Le chlore venant à changer de place avec l'iode dans une partie du produit, il se formerait pendant la réaction une seconde chloroiodhydrine. Il est donc plus naturel d'admettre qu'elles préexistent et que leurs points d'ébullition sont trop voisins pour que la distillation permette de les séparer.

Il est certain que, si la soude enlève de l'acide iodhydrique, elle enlève aussi une certaine quantité d'acide chlorhydrique, puisqu'il se forme des épiiodhydrines. Du reste, j'ai constaté la présence de l'iode et du chlore dans l'eau qui m'avait servi à dissoudre les matières minérales, après la réaction de la soude sur les chloroiodhydrines.

On peut admettre l'existence des trois chloroiodhydrines possibles :

1° $CH^2I-CHOH-CH^2Cl$, obtenue par M. Reboul, avec l'épichlorhydrine et l'acide iodhydrique ;

2° $CH^2Cl-CHI-CH^2OH$, indiquée par M. Henry comme provenant de l'action du chlorure d'iode sur l'alcool allylique ;

3° $CH^2I-CHCl-CH^2OH$, dont j'ai pu suffisamment caractériser la présence dans la réaction de M. Henry.

Épichlorhydrine - β.

Les rendements sont faibles et le point d'ébullition est si voisin de celui de son isomère qu'il semble difficile de les séparer par distillation. Dans la première opération je n'avais opéré que sur 200gr de chloroiodhydrine. La petite quantité de matière obtenue m'avait déjà fait soupçonner la présence de ce corps, mais je n'aurais pu l'isoler sans une réaction simple et très nette que j'ai découverte. J'ai déjà dit que l'épichlorhydrine ordinaire se dissout presque instantanément à 100° dans l'eau acidulée. En soumettant au même traitement les 4gr ou 5gr de produits liquides passant entre 120° et 135°, je constatais

le même phénomène. Mais tandis que l'épichlorhydrine-α restait dissoute à froid, puisqu'elle s'est transformée en monochlorhydrine soluble, l'isomère se précipitait par refroidissement. Même au bout de quatre heures, à 100°, il était inaltéré. En redistillant la portion insoluble après l'avoir séchée, j'ai eu un composé bouillant de 132° à 124°.

Lorsque j'ai opéré sur de plus grandes quantités de matière, sans chercher à rectifier tout ce qui passait entre 116° et 132°, j'ai directement traité le produit par l'eau acidulée. On chauffe pendant une demi-heure à 100°. On neutralise par du carbonate de potassium et l'on reprend par l'éther. Ce dernier est séché sur du carbonate de potassium fondu et distillé. Il ne reste plus que de l'épichlorhydrine-β mélangée de monochlorhydrine (éb. 215°) et d'une trace de dichlorhydrine (éb. 174°) et de glycérine provenant de l'action de l'eau sur l'épichlorhydrine-α.

La séparation est très facile à faire. Au bout de deux rectifications, on a de l'épichlorhydrine-β parfaitement pure, bouillant de 132° à 134°.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de chlore.

Matière..................	0,2015
AgCl....................	0,3116

ou, en centièmes,

Trouvé pour Cl.. 38,22; Calculé pour C^3H^5OCl.. 38,37

Combustion.

Matière..................	0,3067
CO^2.....................	0,4402
H^2O.....................	0,1597

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C^3H^5OCl
C...............	39,14	38,91
H...............	5,78	5,40

Densité de vapeurs prise à 180°.

Matière	0,17
V	43^{cc}
t	18°,5
Pression	$735^{mm},3$
Théorie	3,21
Trouvé	3,38

Ces nombres correspondent à la formule C^3H^5OCl qui est celle de l'épichlorhydrine ordinaire et de la monochloracétone. J'ai indiqué plus haut comment on séparait les épichlorhydrines. Le corps que j'ai obtenu ne saurait être de la chloracétone, qui bout vers 119°. Du reste, cette dernière se combine facilement avec l'acétate de potassium pour donner une acétine par élimination de chlore. J'indiquerai plus loin que le composé obtenu par moi se comporte différemment. Il pourrait être également de l'alcool allylique monochloré $CH^2OH-CCl=CH^2$ encore inconnu qui se serait formé ainsi

$$\left.\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2I \end{array}\right\} + KOH = \left\{\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CCl \\ \| \\ CH^2 \end{array}\right\} + KI + H^2O.$$

Mais j'ai déjà dit que dans ces conditions jamais les dichlorhydrines et les dibromhydrines n'étaient ainsi attaquées par la potasse. D'autre part, si cet alcool allylique monochloré avait pris naissance, le brome devrait s'y fixer facilement pour donner de la chlorodibromhydrine $CH^2OH-CClBr-CH^2Br$; or, ce métalloïde attaque difficilement mon composé et ne produit que des mélanges inséparables.

J'ai donc été amené à attribuer à ce nouveau dérivé la formule $CH^2-CHCl-CH^2$ (les deux CH^2 reliés par O); c'est l'isomère de l'épi-

chlorhydrine, et il en diffère essentiellement par deux points : 1° son chlore est secondaire; 2° son oxygène est

relié à 2 atomes de carbone séparés l'un de l'autre par un troisième. Il sera donc facile à caractériser.

Les résultats que j'ai décrits dans sa préparation montrent combien il est difficile de s'en procurer. Je n'ai pu espérer faire son étude complète. Les quelques réactions que je vais indiquer ne seront que la répétition de celles qui ont été faites sur l'épichlorhydrine ordinaire. Elles sont presque toutes négatives; mais en cela elles ne font que mieux démontrer la formule que je lui attribue.

On sait, en effet, que le chlore secondaire $-CHCl-$ est plus stable que le chlore primaire $-CH^2Cl$ et que l'oxygène $=C-CR^2-C=$ est également plus stable que

$$\begin{array}{c}=C-CR^2-C=\\ \diagdown\quad\diagup\\ O\end{array}$$

celui qui est dans la position $=C-C=$.

$$\begin{array}{c}=C-C=\\ \diagdown\diagup\\ O\end{array}$$

L'épichlorhydrine-β est un liquide plus dense que l'eau. Il possède une odeur spéciale, rappelant à la fois celle de son isomère et celle du dioxyde que j'ai décrit plus haut.

L'eau aurait dû s'y fixer en donnant de la monochlorhydrine-β $CH^2OH-CHCl-CH^2OH$. Je ne suis pas parvenu à l'obtenir.

L'acide chlorhydrique en solution a été chauffé à 100° pendant une heure. Il n'y a presque pas eu d'attaque. Au bout de deux heures, le mélange a noirci et l'épichlorhydrine-β s'est décomposée. Il m'a été impossible d'obtenir dans ces conditions la dichlorhydrine dissymétrique

$$CH^2Cl-CHCl-CH^2OH.$$

Les solutions d'acides bromhydrique et iodhydrique m'ont donné des résultats analogues.

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM.

Lorsqu'on traite l'épichlorhydrine ordinaire par une solution aqueuse de cyanure de potassium, il se produit une vive réaction à la température du bain-marie. On est

obligé de refroidir le mélange. Il s'est formé de l'épicyanhydrine $\left(\begin{array}{c} CH^2\text{-}CH\text{-}CH^2\text{-}CAz \\ \diagdown\ \diagup \\ O \end{array}\right)^n$.

L'isomère de l'épichlorhydrine se comporte tout autrement. Il n'a aucune action sur le cyanure de potassium, même au bout de six heures (à 100°).

L'acétate de potassium ([1]) agit sur l'épichlorhydrine-α d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{array}{l} CH^2 \\ |\ \ \ \diagdown \\ |\ \ \ \diagup O \\ CH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right) + CH^3CO^2K = \left(\begin{array}{l} CH^2 \\ |\ \ \ \diagdown \\ |\ \ \ \diagup O \\ CH \\ | \\ CH^2\text{-}OCOCH^3 \end{array}\right.$$

On obtient donc l'acétine du glycide. Elle bout à 168° et, si on la traite par la soude sèche et pulvérisée, elle se transforme, en présence de l'éther, en glycide

$$\left.\begin{array}{l} CH^2 \\ |\ \ \ \diagdown \\ |\ \ \ \diagup O \\ CH \\ | \\ CH^2\text{-}OCOCH^3 \end{array}\right\} + NaOH = CH^3\text{-}CO^2Na + \left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ |\ \ \ \diagdown \\ |\ \ \ \diagup O \\ CH \\ | \\ CH^2OH \end{array}\right.$$

Mais dans la préparation de l'acétine il se produit des composés supérieurs qui diminuent en très notable quantité les rendements prévus par la théorie.

Il était intéressant de reprendre ces expériences avec l'épichlorhydrine-β. Il semblait qu'on dût ainsi arriver à l'isomère inconnu du glycide

$$O\begin{array}{l} \diagup CH^2 \\ \ \ \ \ |\\ \ \ \ CHCl \\ \ \ \ \ | \\ \diagdown CH^2 \end{array} + CH^3\text{-}CO^2K = KCl + O\begin{array}{l} \diagup CH^2 \\ \ \ \ \ | \\ \ \ \ CHOCOCH^3, \\ \ \ \ \ | \\ \diagdown CH^2 \end{array}$$

$$O\begin{array}{l} \diagup CH^2 \\ \ \ \ \ | \\ \ \ \ CHOCOCH^3 \\ \ \ \ \ | \\ \diagdown CH^2 \end{array} + NaOH = CH^3CO^2Na + O\begin{array}{l} \diagup CH^2 \\ \ \ \ \ | \\ \ \ \ CHOH. \\ \ \ \ \ | \\ \diagdown CH^2 \end{array}$$

([1]) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXIII, p. 160.

L'acétate de potassium réagit à la longue sur l'épichlorhydrine-β. Mais il ne se forme que des produits supérieurs passant bien au delà de 200° et ne présentant aucun point d'ébullition fixe.

L'acétate d'argent se comporte de même. J'ai dû renoncer à chercher par ce procédé l'isomère du glycide.

Lorsqu'on chauffe pendant deux jours à 100° et en tube scellé de l'iodure de potassium sec et de l'épichlorhydrine-α [1], on obtient de l'épiiodhydrine

$$\left.\begin{array}{l} CH^2 \\ \mid \;\searrow O \\ \mid \;\nearrow \\ CH \\ \mid \\ CH^2Cl \end{array}\right\} + KI = \left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ \mid \;\searrow O \\ \mid \;\nearrow \\ CH \\ \mid \\ CH^2I \end{array}\right. + K\,Cl.$$

Dans les mêmes conditions l'isomère ne m'a donné que des produits de polymérisation. L'attaque est longue et se fait péniblement.

Le perchlorure de phosphore réagit sur l'épichlorhydrine-β en donnant l'épidichlorhydrine $CH^2Cl - C\,Cl = CH^2$ (éb. 94°), découverte en 1872 par MM. Friedel et Silva. L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$\left.O\begin{array}{l} \nearrow CH^2 \\ \quad\;\; \mid \\ \quad\;\; CH\,Cl \\ \quad\;\; \mid \\ \searrow CH^2 \end{array}\right\} + Ph\,Cl^5 = \left\{\begin{array}{l} CH^2\,Cl \\ \mid \\ C\,Cl \\ \parallel \\ CH^2 \end{array}\right. + H\,Cl + Ph\,O\,Cl^3.$$

Le liquide ainsi obtenu bout vers 95° ; il fixe du brome. L'analyse a donné les résultats suivants :

Dosage de chlore.

Matière	0,1845
Ag Cl	0,475
Cl	0,1174

(1) REBOUL, Mémoire cité.

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^4Cl^2$.
Cl....................	63,66	63,96

Le perchlorure de phosphore transforme l'épichlorhydrine-α en trichlorhydrine.

L'acide chlorhydrique gazeux et sec se dissout dans l'épichlorhydrine-β sans s'y combiner. Si l'on chauffe cette solution, l'épichlorhydrine se polymérise, puis se décompose. Les produits supérieurs ainsi obtenus ne renferment pas de dichlorhydrine. L'épichlorhydrine ordinaire, dans les mêmes conditions, se combine à froid avec l'acide chlorhydrique; il se forme de la dichlorhydrine symétrique $CH^2Cl - CHOH - CH^2Cl$.

L'hydrogène naissant attaque l'épichlorhydrine-β en donnant de l'alcool allylique. On opère avec l'eau et l'amalgame de sodium.

$$O\left\langle\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\right\} + 2H = \left\{\begin{matrix} CH^2OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}\right. + HCl.$$

L'épichlorhydrine ordinaire, soumise à l'hydrogénation, fournit de l'alcool isopropylique.

Le sodium réagit sur l'épichlorhydrine-β en présence de l'éther; mais la molécule ne se double point comme avec l'isomère. On obtient simplement de l'alcool allylique et des produits qui passent au delà de 200° en se décomposant.

De ces quelques expériences, il résulte que l'oxygène et le chlore sont beaucoup plus stables dans l'épichlorhydrine-β que dans l'autre. Cela s'explique facilement par leur position.

ÉPIIODHYDRINES.

J'ai dit plus haut qu'en même temps que l'épichlorhydrine-β on obtient des composés iodés distillant entre 160° et 175°. Ces liquides sont probablement constitués par un mélange d'épiiodhydrine-α qui bout à 160°-162°, comme je l'ai vérifié, et d'épiiodhydrine-β inconnue.

Le dosage d'iode d'une portion bouillant vers 172°-174° a donné :

Matière	0,253
AgI	0,3227
I	0,1742

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour C^3H^5OI.
I	68,85	69,02

Ces corps ne sont pas attaqués à 100° par une solution concentrée de potasse.

Je n'en ai pas eu entre les mains une quantité suffisante pour compléter cette étude.

RECHERCHES SUR L'ALCOOL ALLYLIQUE ISOMÉRIQUE INCONNU.

GLYCIDE, SA FONCTION, SES DÉRIVÉS.

Dans le cours de mes recherches sur les deux épichlorhydrines, j'ai été amené à m'occuper bien souvent de l'alcool allylique et de ses dérivés d'addition, dichlorhydrines, dibromhydrines, chloroiodhydrines. Or ces dernières sont toujours constituées par un mélange de deux composés isomériques. J'ai donné plus haut une des manières d'expliquer la présence des deux chloroiodhydrines dans l'action du chlorure d'iode sur l'alcool allylique.

Mais, si l'on considère les dibromhydrines, il n'en est plus de même.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte du brome sur l'alcool allylique pur et refroidi à — 15°, il se produit une absorption énergique. En distillant le liquide ainsi obtenu, on trouve un mélange de deux dérivés, l'un

$$CH^2Br-CHBr-CH^2OH$$

qui bout à 212°; l'autre

$$CH^2Br-CHOH-CH^2Br$$

qui bout de 218° à 220°.

Pour expliquer la présence de cette dernière dibromhydrine, il y a deux hypothèses à faire : 1° l'alcool allylique est un mélange de deux isomères

$$\left.\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array}\right\} \quad \text{et} \quad \left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}\right\rangle CHOH.$$

2° La formation de la dibromhydrine

$$CH^2Br-CHOH-CH^2Br$$

est due à une transposition moléculaire.

C'est cette seconde hypothèse qui a été admise jusqu'à présent. Elle s'appuie sur ce fait que les dérivés de substitution de l'alcool allylique sont exempts de mélange.

Mais la première hypothèse me semble non moins fondée que la seconde. Elle se baserait sur la difficulté d'obtenir un point d'ébullition fixe avec de l'alcool allylique rigoureusement pur et sur les isoméries dans les dérivés d'addition. Les transpositions moléculaires que l'on admet avec ces derniers se feraient avec les dérivés de substitution, chlorure, iodure d'allyle, etc.

Sans prendre parti pour l'une ou pour l'autre de ces suppositions, je puis dire que la question n'est pas résolue. Bien plus, elle se complique avec le diallyle C^6H^{10}, dérivé de l'iodure d'allyle C^3H^5I, puisqu'en l'hydratant par le permanganate de potassium M. Wagner ([1]) a obtenu deux érythrites isomériques $C^6H^{10}(OH^4)$, ce qui tendrait à prouver que le diallyle est un mélange, à moins d'admettre encore les transpositions moléculaires pendant l'hydratation ou des isoméries physiques.

Il ne m'appartenait pas de reprendre ce travail de M. Wagner; il est beaucoup trop récent. Du reste, il est probable que cet éminent chimiste et ses collaborateurs ne l'ont pas abandonné.

Quant à l'alcool allylique, il est tombé dans le domaine public et plusieurs expérimentateurs ont déjà tenté d'en créer l'isomère. J'ai repris l'étude de ce composé. J'ai d'abord admis que l'alcool allylique ordinaire pur était un mélange et j'ai essayé d'en séparer les parties constituantes. D'abord, en le soumettant à une température de — 80°, il n'a pas cristallisé. Je l'ai ensuite oxydé par différents moyens, mais sans aucun résultat. J'estimais que ce dernier agent chimique devait me fournir de l'acroléine $\left\{\begin{array}{l} CHO \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array}\right.$ et une acétone $\left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{array}\right\rangle CO$.

L'acroléine se polymérisant très rapidement, je ne devais plus trouver que l'acétone; mais je ne l'ai point isolée, ni produite probablement.

J'ai repris alors les recherches de MM. Hübner et Müller ([2]) sur la dichlorhydrine symétrique et le sodium. Ces deux chimistes avaient espéré arriver ainsi à l'alcool

---

([1]) Mémoire cité.

([2]) *Annales de Liebig*, t. CLIX, p. 173.

allylique isomérique d'après le schéma

$$\left.\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right\} + Na^2 = 2NaCl + \left\{\begin{array}{l} CH^2 \\ | \quad\quad \searrow \\ | \quad\quad\quad CHOH \\ | \quad\quad \nearrow \\ CH^2 \end{array}\right.$$

Ils ont opéré de la façon suivante :

Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, on met du sodium et de l'éther absolu. On chauffe modérément et l'on fait tomber goutte à goutte de la dichlorhydrine. Avant que tout le sodium ait disparu, on arrête l'opération, on filtre à la trompe, on lave la matière solide avec de l'éther sec et l'on sépare le sodium interposé. On la reprend par l'eau et l'on constate qu'elle renferme, outre du chlorure de sodium, de l'allylate de sodium $C^3H^5O^2Na$. Ce dernier se transforme en *alcool allylique*

$$C^3H^5ONa + H^2O = NaOH + C^3H^5OH.$$

Cet alcool allylique présente toutes les propriétés physiques et chimiques de l'alcool allylique ordinaire; ces auteurs l'ont vérifié d'une manière indiscutable. La transposition moléculaire était donc évidente.

Mais, s'il se produit des composés intermédiaires entre la dichlorhydrine et l'alcool allylique, ils se sont détruits, puisque l'opération a été faite avec un excès de sodium. Ces intermédiaires pouvaient expliquer la migration moléculaire. Pour les produire, il suffisait d'opérer avec la dichlorhydrine en excès et d'en prendre une quantité suffisante.

500gr de dichlorhydrine pure, bouillant de 173° à 174°, et préparée par le procédé de M. Fauconnier, sont mélangés de leur volume d'éther absolu. On place le tout dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un tube assez long pour y introduire le sodium petit à petit. Le réfrigérant communique avec deux flacons maintenus

à la température ordinaire et renfermant une solution de brome dans le sulfure de carbone. Le ballon est placé dans l'eau tiède et l'on y ajoute les $\frac{2}{3}$ de la quantité théorique de sodium, c'est-à-dire environ 120gr.

On refroidit l'eau du bain-marie, si cela est nécessaire. Il faut éviter avant tout que la surface du sodium en contact avec le liquide ne soit trop considérable. Il vaut mieux mettre un seul morceau de sodium, pesant 20gr ou 30gr ou même 50gr, qu'une dizaine de petites portions de 0gr, 50 ou de 1gr chacune. C'est le seul moyen d'éviter une action trop vive suivie d'explosion.

Dès le début de l'opération, on constate qu'il s'est formé du sel marin, qui se précipite à l'état de masse blanche impalpable. En même temps il se dégage un gaz, absorbé par le brome, ainsi qu'une certaine quantité d'hydrogène.

Quand les 120gr de sodium se sont combinés, on filtre à la trompe, on lave la partie solide à l'éther sec et on la dissout dans l'eau. Elle ne renferme que du chlorure de sodium. Je n'y ai point trouvé d'allylate de sodium C^3H^5ONa. Cependant il eût été facile de le découvrir, même en très petite quantité. Il se serait décomposé par l'eau en alcool allylique et en soude. Or la solution dans l'eau s'est trouvée complètement neutre.

La solution éthérée a été fractionnée avec un appareil Le Bel et Henninger, à six plateaux. Elle renferme :

1° De l'alcool allylique, environ 40gr;

2° De l'épichlorhydrine $CH^2Cl\text{-}CH\text{-}CH^2$ (les deux derniers C liés par O), environ 70gr;

3° De la dichlorhydrine inaltérée, 150gr environ; elle est à peine colorée.

Même après des fractionnements très attentifs, il m'a été impossible de trouver d'autres composés dans le mélange.

Le gaz qui absorbe du brome forme un bromure bouil-

lant à 141°. Traité par la potasse, il forme deux composés qui distillent : l'un, de 48° à 50°; l'autre, de 58° à 61°. Le bromure de propylène $CH^3-CHBr-CH^2Br$ bout à 141°; la potasse le transforme en deux propylènes bromés, $CH^3-CBr=CH^2$ et $CH^3-CH=CHBr$, bouillant, le premier à 48°, le second à 59°-60°. Il résulte de ces constatations que le gaz absorbé par le brome est le propylène $CH^3-CH=CH^2$.

La formation de l'hydrogène est facile à démontrer. La dichlorhydrine, d'où l'on est parti, a pour formule $C^3H^6OCl^2$. Elle renferme 6 atomes d'hydrogène. L'épichlorhydrine C^3H^5OCl n'en renferme que cinq; l'alcool allylique C^3H^6O et le propylène C^3H^6 en ont chacun six. On voit donc que cet hydrogène provient de la formation de l'épichlorhydrine.

L'alcool allylique formé dans cette réaction a été étudié; il possède les propriétés principales de l'alcool allylique ordinaire.

On peut, par des combinaisons de formules, expliquer plus ou moins bien le mécanisme de cette réaction complexe; il y a même plusieurs façons d'interpréter ces faits. Voici comment on peut admettre la formation de l'épichlorhydrine; du reste, cette manière de voir sera vérifiée plus loin par une expérience importante, la préparation du glycide :

Le sodium réagit sur la dichlorhydrine, attaque un atome de chlore, et l'hydrogène de l'oxhydryle voisin est mis en liberté. Il se forme de l'épichlorhydrine ordinaire.

$$\left.\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right\} + Na = NaCl + H + \left\{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CH \\ |\quad \searrow \\ |\quad\; O \\ |\quad \nearrow \\ CH^2 \end{array}\right. .$$

Un second atome de sodium réagit sur l'épichlorhy-

drine, lui enlève du chlore et devrait doubler sa molécule pour donner du dioxyde $C^6H^{10}O^2$. Mais l'hydrogène naissant qui se forme convertit l'épichlorhydrine en alcool allylique :

$$\left.\begin{array}{l} CH^2 \\ \big|\;\searrow \\ \big|\;\nearrow \!\!\! O \\ CH \\ \;| \\ CH^2Cl \end{array}\right\} + Na + H = NaCl + \left\{\begin{array}{l} CH^2OH \\ \;| \\ CH \\ \;\| \\ CH^2 \end{array}\right. .$$

L'épichlorhydrine serait donc le produit intermédiaire de la réaction. MM. Hübner et Müller, s'étant toujours placés en présence du sodium en excès, n'étaient pas dans des conditions favorables pour l'isoler.

Dans cette préparation de l'alcool allylique, il n'y a donc pas à proprement parler de transposition moléculaire, il y a simplement passage naturel de la dichlorhydrine à cet alcool au moyen de l'épichlorhydrine.

De cette expérience il résulte clairement ce fait : dans une chlorhydrine le sodium enlève le chlore et en même temps l'hydrogène de l'oxhydryle voisin.

Pour vérifier cette manière d'expliquer la réaction précédente, j'ai abandonné momentanément mes recherches sur l'alcool allylique isomérique, et j'ai soumis d'autres chlorhydrines à l'action du sodium. J'ai pris la monochlorhydrine $CH^2Cl - CHOH - CH^2OH$. Les résultats que j'ai obtenus avec ce composé ont été assez importants pour que je n'aie pu encore étudier d'autres chlorhydrines à ce point de vue. Je me réserve de reprendre ce sujet.

ACTION DU SODIUM SUR LA MONOCHLORHYDRINE.

M. Hanriot [1] a, le premier, étudié l'action du sodium sur la monochlorhydrine. Il n'a pas obtenu de résultats

---

[1] Mémoire cité.

bien nets; il a probablement opéré sur de trop faibles quantités de matière.

La monochlorhydrine que j'ai employée a été préparée par le procédé de M. Fauconnier. On peut en une seule opération en obtenir 1^{kg}. La glycérine maintenue à 125° est traitée par un courant de gaz chlorhydrique. On opère sur 6^{kg} de glycérine ordinaire pendant quarante heures environ. Au bout de quelques distillations dans le vide, elle est séparée de la dichlorhydrine.

350^{gr} de monochlorhydrine pure sont mélangés de deux ou trois fois leur volume d'éther absolu. On place le tout dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et plongé dans l'eau tiède. La théorie exigerait l'emploi de 70^{gr} de sodium. On en prend seulement 60^{gr} que l'on met par fractions de 20^{gr} en un seul morceau.

Le réfrigérant est muni, à son extrémité supérieure, d'un tube abducteur plongeant dans du brome maintenu à la température ordinaire.

Il se dégage une grande quantité de gaz pendant toute la durée de la réaction. Ce gaz est de l'hydrogène. Le brome s'échauffe fortement. Mais, en reprenant les composés bromés par le carbonate de soude, on constate la formation d'éther et la production de bromures décomposables à la distillation dans le vide. Ce sont des dérivés bromés de l'éther qui a été entraîné par le dégagement abondant de l'hydrogène.

Il ne se forme point de propylène.

Au bout de trois jours l'opération est terminée. On trouve dans le ballon du chlorure de sodium blanc. Il est baigné par un liquide visqueux à peu près incolore, peu soluble dans l'éther. Ce dernier est décanté et filtré. La matière qui reste dans le ballon est agitée plusieurs fois avec un grand excès d'éther sec. Finalement, on la reprend par un mélange d'éther et d'alcool absolus qui achèvent de dissoudre tous les produits visqueux. On filtre à la trompe

et on lave le chlorure de sodium avec le mélange d'alcool éthéré.

Ce sel marin est pur : j'ai constaté qu'il ne renferme point de composés organiques sodés. Sa solution dans l'eau est neutre.

La solution dans l'éther est distillée. Quand le dissolvant est éliminé, la matière qui reste dans le ballon est rectifiée dans le vide. On la chauffe d'abord au bain-marie. A la pression de 15^{mm} il passe vers 75° un liquide incolore. Quand le thermomètre atteint 80°, on chauffe au bain d'huile. La température s'élève rapidement jusqu'à 135°, où passe la monochlorhydrine inaltérée. Au-dessus de ce point la matière qui reste dans le ballon distille peu à peu sans présenter de point fixe et en se décomposant partiellement.

Quant à la solution dans l'alcool éthéré on la traite comme la précédente; elle contient une petite quantité du liquide bouillant vers 75° dans le vide. Le reste est de la monochlorhydrine et un liquide visqueux insoluble dans l'éther ; on peut l'isoler en le dissolvant, sans le chauffer, dans l'alcool et en le précipitant par l'éther sec. En répétant plusieurs fois cette opération, il ne renferme plus de monochlorhydrine, car il commence à bouillir dans le vide à 180° en se décomposant : il est chloré.

Les portions qui ont distillé dans le vide entre 60° et 100° sont rectifiées deux ou trois fois au bain-marie sous pression réduite. On obtient finalement un liquide passant entre 74° et 75° à la pression de 15^{mm}. A la pression ordinaire, il bout entre 160° et 162° : il n'est pas chloré.

A l'analyse il a donné les nombres suivants :

Matière	0,3442
CO^2	0,6142
H^2O	0,2545

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^6O^2$.
H..................	8,21	8,10
C..................	48,64	48,66

Densité de vapeurs.

	Calculé.	Trouvé.
A 210°	2,56	2,83
A 260° : Matière	0,0882	
Pression.....................	749^{mm}	
Température	17°	
Volume	27^{cc},2	

Calculé pour $C^3H^6O^2$.	Trouvé.
2,56	2,70

Ce composé possède la même formule que le glycide

$$\underbrace{CH^2 - CH}_{O} - CH^2OH.$$

Je démontrerai que c'est bien du glycide. Il s'est formé de la façon suivante :

$$\left.\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right\} + Na = NaCl + H + \left\{\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CH \diagdown \\ | \qquad\; O \\ CH^2 \diagup \end{array}\right.$$

Cette expérience vient confirmer la manière dont j'ai envisagé l'action du sodium sur les chlorhydrines.

Le glycide a été prévu par MM. Berthelot et Reboul ([1]) qui n'ont pas réussi à l'isoler. M. Reboul étudia l'épichlorhydrine et ses dérivés, les considérant tous comme des composés du glycide.

([1]) Mémoire déjà cité.

Il a été préparé pour la première fois par M. Gegerfeld [1] en partant de l'épichlorhydrine ordinaire. Celle-ci, traitée par l'acétate de potassium, se transforme en acétine de glycide qui, par la soude, en présence de l'éther, donne un peu de glycide :

$$\left.\begin{array}{l} CH^2\diagdown \\ \mid \qquad\ O \\ CH\ \diagup \\ \mid \\ CH^2Cl \end{array}\right\} + CH^3CO^2K = KCl + \left\{\begin{array}{l} CH^2\diagdown \\ \mid \qquad\ O \\ CH\ \diagup \\ \mid \\ CH^2OCOCH^3, \end{array}\right.$$

$$\left.\begin{array}{l} CH^2\diagdown \\ \mid \qquad\ O \\ CH\ \diagup \\ \mid \\ CH^2OCOCH^3 \end{array}\right\} + NaOH = CH^3CO^2Na + \left\{\begin{array}{l} CH^2\diagdown \\ \mid \qquad\ O \\ CH\ \diagup \\ \mid \\ CH^2OH. \end{array}\right.$$

Les rendements sont très faibles et M. Gegerfeld n'a pas étudié le glycide.

M. Hanriot, reprenant ce travail, ne put obtenir de glycide par ce procédé, et M. Breslauer [2] démontra que, si l'on traite l'acétine par la potasse, il ne se fait point de glycide. Il est indispensable de prendre la soude.

M. Hanriot découvrit un autre mode de préparation du glycide, c'est l'action de l'oxyde de baryum BaO sur la monochlorhydrine en présence de l'éther sec

$$2\left\{\begin{array}{l} CH^2OH \\ \mid \\ CH\ \ OH \\ \mid \\ CH^2Cl \end{array}\right\} + BaO = BaCl^2 + H^2O + 2\left\{\begin{array}{l} CH^2OH \\ \mid \\ CH\ \diagdown \\ \mid \qquad\ O, \\ CH^2\diagup \end{array}\right.$$

Il ne se fait que peu de glycide ; car, à mesure qu'il se forme, il se trouve en présence de l'eau avec laquelle il se combine.

M. Hanriot n'obtint pas assez de ce produit pour l'étudier complètement, il constata les caractères suivants. Le glycide bout de 158° à 160°. Il se polymérise sous

---

(1) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXIII, p. 160.

(2) *Bulletin de la Société chimique de Berlin*, 1879, p. 2021.

l'action de la chaleur et même à la température ordinaire. Il fixe l'eau pour donner la glycérine ; il se combine avec l'acide chlorhydrique ; l'acide azotique le transforme en mononitroglycérine.

J'ai obtenu facilement, par mon procédé de préparation, assez de matière pour déterminer la formule exacte du glycide et commencer l'étude de ce premier anhydride de la glycérine ; 1^{kg} de monochlorhydrine fournit 200^{gr} de glycide rigoureusement pur.

Le glycide bout de 160° à 161°. Il se décompose assez facilement à la distillation. Si on le rectifie à la pression ordinaire, il ne faut guère opérer que sur quelques grammes. Le glycide pur, chauffé pendant un quart d'heure à la température de l'ébullition, commence à dégager de l'acroléine et se prend en une masse visqueuse ; en même temps, la température s'élève jusqu'à ce que la décomposition soit complète. A la distillation dans le vide le glycide se décompose partiellement, mais en très faible proportion. C'est ce dernier mode de rectification qu'on devra toujours employer.

Je n'ai point observé que le glycide se polymérisât à la température ordinaire. J'en ai conservé un échantillon pur pendant six mois : il ne s'est point altéré ; 60^{gr} de ce corps, abandonné à lui-même pendant ce laps de temps et rectifié ensuite dans le vide, ne donnent guère que 3^{gr} ou 4^{gr} de résidus, formés pendant la distillation, puisqu'ils possèdent l'odeur de l'acroléine que le glycide n'avait point.

Le glycide est un liquide doué d'une faible odeur, il mouille très mal le verre ; il fixe de l'eau même à froid, en donnant de la glycérine. Ce caractère avait déjà été reconnu par M. Hanriot.

ACTION DES HYDRACIDES.

L'acide chlorhydrique gazeux et sec se combine au glycide avec élévation de température. On a soin de refroidir à 0° et, quand le gaz n'est plus que faiblement absorbé, on distille dans le vide. A la pression de 8^{mm}, il passe vers 125° de la monochlorhydrine. Le dosage de chlore de ce dernier dérivé a donné :

Matière	0,244
AgCl	0,3154

	Trouvé.	Calculé pour $C^3H^7O^2Cl$.
Cl	31,97	31,22

Le gaz chlorhydrique s'est fixé sur le glycide

$$\left.\begin{array}{l} CH^2 \diagdown \\ \;| \qquad\quad O \\ CH \;\diagup \\ \;| \\ CH^2OH \end{array}\right) + HCl = \left(\begin{array}{l} CH^2Cl \\ \;| \\ CHOH \\ \;| \\ CH^2OH \end{array}\right.$$

en régénérant la monochlorhydrine ordinaire.

L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique se comportent comme l'acide chlorhydrique. Ils produisent avec le glycide la monobromhydrine $CH^2Br-CHOH-CH^2OH$ et la monoidhydrine $CH^2I-CHOH-CH^2OH$.

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

Le glycide se combine facilement avec l'acide acétique cristallisable, mais on obtient toujours un mélange de plusieurs acétines, mono-, di- et triacétine, difficiles à séparer par la distillation. On ne transforme jamais totalement le glycide en triacétine, même lorsqu'on le chauffe pendant quinze heures à 180°. L'eau qui s'est formée,

réagissant à son tour sur les acétines,

$$\underset{\diagdown\ \diagup \atop O}{CH^2 - CH} - CH^2OH + CH^3 - CO^2H =$$
$$= CH^2(OCOCH^3) - CH^2OH - CH^2OH,$$

$$CH^2(OCOCH^3) - CHOH - CH^2OH + CH^3 - CO^2H =$$
$$= H^2O + CH^2(OCOCH^3) - CH(OCOCH^3) - CH^2OH,$$

et ainsi de suite.

ACTION DE L'ANHYDRIDE ACÉTIQUE.

L'anhydride acétique se comporte avec le glycide comme l'acide acétique lorsqu'on opère à 100°. Il se forme des acétines.

Ainsi une portion du liquide bouillant vers 260° à la pression ordinaire a montré, à l'analyse, qu'on était en présence d'un mélange de 17 parties de monacétine et de 83 parties de diacétine. Mais si l'on chauffe pendant douze heures à 170° en tubes scellés, on obtient surtout de la triacétine bouillant vers 268°.

La position exacte des groupes acétyliques dans les acétines est loin d'être parfaitement établie, malgré les remarquables travaux de MM. Berthelot et Truchot sur ce sujet. Il y a deux monoacétines possibles

$$CH^2OH - CH(OCOCH^3) - CH^2OH$$

et

$$CH^2(OCOCH^3) - CHOH - CH^2OH.$$

Il y a aussi deux diacétines possibles, l'une

$$CH^2(OCOCH^3) - CH(OCOCH^3) - CH^2OH,$$

et l'autre

$$CH^2(OCOCH^3) - CHOH - CH^2(OCOCH^3).$$

Ces quatre acétines se forment probablement dans l'action de l'acide acétique sur le glycide. A ces quatre corps

il faut ajouter la triacétine. Les points d'ébullition de ces cinq dérivés doivent être trop voisins pour qu'on puisse espérer les séparer par la distillation fractionnée. Il n'y a point de réactif chimique connu qui permette de les distinguer.

Il n'en est plus de même avec le chlorure d'acétyle.

ACTION DU CHLORURE D'ACÉTYLE.

Le chlorure d'acétyle réagit vivement à froid sur le glycide. Pour modérer son action, on opère comme il suit :

Le glycide mélangé de son volume d'éther sec est placé dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'un entonnoir à brome. Il plonge dans l'eau froide. On y fait tomber goutte à goutte le chlorure d'acétyle.

La réaction achevée, on reprend par une solution saturée de carbonate de potassium, on sèche l'éther après l'avoir décanté, on le distille. Il a dissous le produit qui s'est formé. On rectifie à la pression ordinaire. Le liquide passe entre 210° et 240°. Après plusieurs fractionnements, on constate la présence de deux dérivés, l'un qui bout vers 218°-220° et l'autre vers 228°-231°.

Ce sont deux chloracétines isomériques.

Dosage de chlore.

Acétine bouillant vers 230°.

Matière	0,3059
AgCl	0,3025
Cl	0,07473

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^5O^3H^9Cl$.
Cl	24,46	23,27

Acétine bouillant vers 218°.

Matière	0,2042
AgCl	0,2003
Cl	0,0494

ou, en centièmes,

	Trouvé.	Calculé pour $C^5O^3H^9Cl$.
Cl	24,2	23,27

Elles s'expliquent par les formules :

1° $\left.\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}\!\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \!\!>O \\ \diagup \\ \\ \end{matrix}\right\} + CH^3-COCl = \left\{\begin{matrix} CH^2Cl \\ | \\ CH\,O\,CO\,CH^3 \\ | \\ CH^2OH; \end{matrix}\right.$

2° $\left.\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2OH \end{matrix}\!\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \!\!>O \\ \diagup \\ \\ \end{matrix}\right\} + CH^3-COCl = \left\{\begin{matrix} CH^2\,O\,CO\,CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2OH. \end{matrix}\right.$

M. Henry, en soumettant l'acétate d'allyle à l'action de l'acide hypochloreux, a obtenu une chloracétine qui bout à 230° :

$$\left.\begin{matrix} CH^2\,O\,CO\,CH^3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{matrix}\right\} + ClOH = \left\{\begin{matrix} CH^2\,O\,CO\,CH^3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH^2OH. \end{matrix}\right.$$

Il a démontré qu'avec les dérivés de l'alcool allylique l'acide hypochloreux se fixe de façon que le chlore reste au milieu et le groupement OH à l'extrémité de la chaîne. Ainsi le chlorure d'allyle $CH^2Cl - CH = CH^2$ donne, avec l'acide hypochloreux, la dichlorhydrine dissymétrique $CH^2Cl - CHCl - CH^2OH$ bouillant à 182°.

En me basant sur ces faits, observés dans plusieurs cas par M. Henry, j'attribuerai à sa chloracétine la formule indiquée plus haut.

L'autre que j'obtiens, et qui bout à 218°, est celle que je représente dans la formule (1°).

Il en existe une troisième possible

$$CH^2Cl - CH\,OH - CH^2O\,CO\,CH^3.$$

Elle a été découverte par M. Reboul, en chauffant pendant longtemps à 100° de l'épichlorhydrine avec de l'acide acétique, dans un matras scellé. M. Reboul n'a pu évidemment déterminer la position du groupe acétylique.

J'ai repris ce dernier travail et j'ai chauffé de l'épichlorhydrine à 180° pendant vingt-quatre heures, avec un grand excès d'acide acétique cristallisable. Le produit est traité par le carbonate de potassium en solution, pour enlever l'excès d'acide acétique. A la distillation, il présente deux fractions importantes, entre 215° et 220° et entre 240° et 245°.

Il y a en effet deux isomères possibles :

$$3^\circ \quad \left(\begin{array}{l} CH^2 \diagdown \\ | \qquad\; O \\ CH \diagup \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right) + CH^3 - CO^2H = \left\{\begin{array}{l} CH^2O\,CO\,CH^3 \\ | \\ CH\,OH \\ | \\ CH^2Cl; \end{array}\right.$$

$$4^\circ \quad \left(\begin{array}{l} CH^2 \diagdown \\ | \qquad\; O \\ CH \diagup \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right) + CH^3 - CO^2H = \left\{\begin{array}{l} CH^2O\,H \\ | \\ CH\,O\,CO\,CH^3 \\ | \\ CH^2Cl. \end{array}\right.$$

Ce dernier est le même que j'ai trouvé (*voir* éq. 1°) dans l'action du chlorure d'acétyle sur le glycide. Il bout vers 218°; le précédent (3°) diffère de celui de M. Henry et du mien : c'est celui de M. Reboul. Il distille vers 240°.

Ainsi, en me basant sur la chloracétine de M. Henry et grâce à celle que j'ai obtenue (éb. 218°), on est maintenant fixé sur la constitution des trois chloracétines de la glycérine :

$$\begin{array}{lll} CH^2OH & CH^2 - O\,CO\,CH^3 & CH^2Cl \\ | & | & | \\ CH\,O\,CO\,CH^3 & CH\,Cl & CH\,OH \\ | & | & | \\ CH^2Cl & CH^2OH & CH^2O\,CO\,CH^3 \\ \text{éb. } 218^\circ & \text{éb. } 230^\circ & \text{éb. } 240^\circ \end{array}$$

ACTION DU SODIUM SUR LES CHLORACÉTINES DE LA GLYCÉRINE.

Cette étude se divise en trois parties :

1° Action du sodium sur la chlorodiacétine

$$CH^2Cl\text{-}CH(OCOCH^3)\text{-}CH^2(OCOCH^3);$$

2° Sur la dichloracétine

$$CH^2Cl\text{-}CH(OCO\text{-}CH^3)\text{-}CH^2Cl;$$

3° Sur la chloracétine de la forme

$$CH^2(OCOCH^3)\text{-}CHCl\text{-}CH^2OH.$$

1° La chlorodiacétine est obtenue en faisant réagir l'anhydride acétique sur la monochlorhydrine

$$CH^2OH\text{-}CHOH\text{-}CH^2Cl. \qquad (1)$$

On opère soit en tubes scellés à 180°, pendant douze heures, soit en présence d'une trace de chlorure de zinc. Dans ce dernier cas, la réaction marche seule, le mélange s'échauffe. Au bout de dix minutes, on reprend le tout par le carbonate de potassium pour neutraliser. Il s'est formé de la chlorodiacétine

$$\left.\begin{array}{l} CH^2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right\} + (CH^3CO)^2O = H^2O + \left\{\begin{array}{l} CH^2OCOCH^3 \\ | \\ CHOCOCH^3 \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right. ,$$

Le sodium ne réagit point sur ce corps, soit en présence de l'éther, soit directement à 120°.

2° La dichloracétine s'obtient en traitant la dichlorhydrine symétrique par l'anhydride acétique. On emploie l'un ou l'autre des deux procédés que je viens d'indiquer.

$$(2) \quad \left\{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right\} + (CH^3CO)^2O = H^2O + 2\left\{\begin{array}{l} CH^2Cl \\ | \\ CHOCOCH^3 \\ | \\ CH^2Cl \end{array}\right. .$$

Elle est connue et bout vers 204°. Comme toutes ces acétines et chloracétines, elle est insoluble dans l'eau.

Le sodium réagit vivement sur ce composé. Il se forme de l'acétate d'allyle par élimination de 2 atomes de chlore. Le groupe acétylique est un peu attaqué également, mais beaucoup moins.

L'acétate d'allyle ainsi obtenu devrait avoir pour formule

$$\begin{matrix} CH^2 \\ | \\ CH^2 \end{matrix} \Big> CH\,O\,CO\,CH^3\,;$$

mais il ne paraît point différer de l'acétate d'allyle ordinaire $CH^2(O\,CO\,CH^3)-CH=CH^2$. Il bout à la même température et se transforme par la potasse en alcool allylique ordinaire. Il faudrait donc admettre ici une transposition moléculaire.

3° Le sodium réagit sur la chloracétine

$$CH^2(O\,CO\,CH^3)-CH\,Cl-CH^2\,OH.$$

On opère comme avec la dichloracétine en présence de l'éther. Mais si, avec cette dernière, il ne se dégage que très peu d'hydrogène provenant de l'attaque partielle du groupe acétylique, avec la chloracétine, au contraire, le dégagement d'hydrogène est très abondant. Le résultat de l'opération est la formation d'acétate de glycide

$$\left.\begin{matrix} CH^2\,O\,CO\,CH^3 \\ | \\ CH\,Cl \\ | \\ CH^2\,OH \end{matrix}\right\} + Na = NaCl + H + \left\{\begin{matrix} CH^2\,O\,CO\,CH^3 \\ | \\ CH \\ | \\ CH^2 \end{matrix}\right. \!\!\Big> O$$

bouillant de 167° à 169°.

Le groupement acétylique est un peu attaqué.

Il résulte de ces trois expériences que, dans les chloracétines et les chlorhydracétines de la glycérine, le sodium ne peut réagir que s'il y a dans la molécule 2 atomes

de chlore ou un seul accompagné d'un groupe oxhydryle.

Dans ce dernier cas, l'hydrogène de l'oxhydryle se dégage comme s'il s'agissait d'une chlorhydrine.

Il m'était impossible d'espérer épuiser ici la longue série des dérivés du glycide. Je me suis astreint à démontrer son existence et la facilité avec laquelle son oxygène entre en combinaison. J'ai pu constater qu'on obtient des composés du glycide avec un grand nombre d'acides, avec des anhydrides, des chlorures d'acides, soit dans la série grasse, soit dans la série aromatique. Il réagit également sur les alcools, l'ammoniaque, les amines, les iodures alcooliques, ainsi que je l'ai constaté.

Le chlorure de soufre S^2Cl^2 attaque vivement le glycide. On chauffe le mélange à 110°. Il se dépose du soufre. L'opération terminée, on traite par le carbonate de potassium en solution saturée, puis on reprend par l'éther.

Le principal produit de la réaction est de la dichlorhydrine bouillant à 174°. Traitée par la potasse, elle se convertit en épichlorhydrine-α qui distille à 115°-116°.

Le mécanisme de cette réaction peut s'expliquer par les formules suivantes

$$2\,S^2Cl^2 + 2\left(\begin{array}{l} CH^2 \\ \;|\;\;\;\;\searrow O \\ \;|\;\;\;\;\nearrow \\ CH \\ \;| \\ CH^2OH \end{array}\right) = 3\,S + SO^2 + 2\left(\begin{array}{l} CH^2 \\ \;|\;\;\;\;\searrow O \\ \;|\;\;\;\;\nearrow \\ CH \\ \;| \\ CH^2Cl \end{array}\right) + 2\,HCl$$

$$\left(\begin{array}{l} CH^2 \\ \;|\;\;\;\;\searrow O \\ \;|\;\;\;\;\nearrow \\ CH \\ \;| \\ CH^2Cl \end{array}\right) + HCl = \left(\begin{array}{l} CH^2Cl \\ \;| \\ CH\,OH \\ \;| \\ CH^2Cl \end{array}\right)$$

Il se formerait d'abord de l'épichlorhydrine qui, en présence de l'acide chlorhydrique, se transformerait en dichlorhydrine.

Je me propose de continuer l'étude du glycide; je crois

avoir nettement démontré sa formule et ses fonctions. C'est un corps stable, mais, en présence des réactifs, il possède à un très haut degré une tendance à entrer en combinaison.

En résumé, j'ai obtenu :

1° Un dioxyde $C^6H^{10}O^2$ dont j'ai étudié les principales combinaisons avec l'eau, les acides, anhydrides, etc. ;

2° L'isomère de l'épichlorhydrine, que j'ai différencié de l'épichlorhydrine ordinaire ;

3° Un mode convenable de préparation du glycide. J'ai fixé la formule de ce corps et étudié quelques-uns de ses dérivés.

J'ai démontré que, dans une chlorhydrine, le sodium enlève à la fois le chlore et l'hydrogène de l'oxhydryle voisin.

DES ÉCHANGES RESPIRATOIRES CHEZ L'HOMME (¹) ;

Par MM. HANRIOT et Charles RICHET.

Travail des laboratoires de Chimie et de Physiologie de la Faculté de Médecine de Paris.

CHAPITRE I.

DESCRIPTION DE L'APPAREIL ET DE LA MÉTHODE EMPLOYÉE.

Voici quel est le principe de notre méthode :

Étant donnée une inspiration de volume quelconque, le volume d'air expiré contient en moins une certaine quantité A d'oxygène, et en plus une certaine quantité A' d'acide carbonique. Si donc on mesure exactement le volume d'air inspiré et le volume d'air expiré, on ne pourra en déduire l'oxygène absorbé ni l'acide carbonique produit ; mais il suffira de mesurer l'air expiré privé de

(¹) Notre première Communication à ce sujet date du 18 décembre 1886 (*Bulletin de la Société de Biologie*, t. XXXVIII, p. 621 ; 1886).

son acide carbonique pour avoir un troisième nombre qui permettra de connaître à la fois l'oxygène et l'acide carbonique.

En effet, soit V le volume d'air inspiré, V^1 le volume d'air expiré, V^2 le volume d'air expiré privé d'acide carbonique, il est évident que $V^1 - V^2$ donne la quantité A' d'acide carbonique que nous cherchons, et que $V - V^2$ donne la quantité A d'oxygène.

Posé ainsi, le problème devient assez simple ; il se réduit à ces deux termes : 1° mesurer exactement le volume des gaz inspirés et expirés ; 2° absorber rapidement et sans pression l'acide carbonique.

§ I. — *De la mesure par les compteurs.*

Ces compteurs sont des compteurs à gaz, identiques, quant au principe, aux compteurs à gaz ordinaires, mais construits avec un soin tout spécial. De fait, ils permettent de mesurer 1^{mc}, par exemple, avec une grande approximation.

Voici quelques expériences qui donneront l'indication de la précision de ces appareils. On faisait passer la même quantité d'air saturé d'humidité successivement dans les deux compteurs A et B.

Compteur A.	Compteur B.
lit	lit
0,0	0,0
200	199,95
300	300,00
600	600,00
700	700,00
1000	1000,05
1100	1100,00
1200	1199,95
1500	1499,90
1700	1699,85

Une autre expérience a été faite en faisant passer du gaz d'éclairage :

Compteur A.	Compteur B.
0,0	0,0
820,0	820,1
1620,0	1620,2
2150,0	2151,0
2460,0	2460,9

On voit que nous avons ainsi une erreur de $\frac{1}{10000}$ environ, erreur qui est négligeable.

Mais une objection grave se présente : cette erreur, négligeable quand il s'agit de 1000^{lit} ou 2000^{lit}, devient très importante lorsqu'il s'agit de 50^{lit} ou 100^{lit}. Et, en effet, les compteurs sont divisés en litres et vingtièmes de litre, de telle sorte que l'erreur d'une unité représente 50^{cc}, ce qui, en plus ou en moins, donne une variation maximum de 100^{cc} : or, comme l'autre compteur comporte une erreur analogue, en supposant que les deux erreurs s'ajoutent, cela fait une erreur maximum de 200^{cc}.

Or cette erreur, considérable s'il s'agit de mesurer la respiration d'un petit animal, ou même d'un être plus gros pendant un temps très court, devient négligeable si la mesure se fait pendant plus d'une demi-heure chez l'homme.

En effet, un homme adulte expire à peu près 15^{lit} de CO^2 en une heure. Nous pouvons donc avoir, au lieu de 15^{lit}, $15^{\text{lit}},100$ ou $14^{\text{lit}},900$, ce qui ne change vraiment pas les conclusions qu'on peut déduire de ce chiffre.

L'erreur maximum étant donc de 0,100 en plus ou 0,100 en moins, avec 1^{lit}, nous avons une erreur de $\frac{1}{10}$; avec 10^{lit}, l'erreur n'est que de $\frac{1}{100}$. On peut encore accepter une erreur de $\frac{1}{20}$, de sorte que nous considérerons comme valables les expériences où la quantité de CO^2 produite a été de 2^{lit} au moins.

Cependant, cette cause d'erreur, qui dépend de la lecture sur le cadran du compteur, n'est pas celle qu'il est le plus difficile d'éviter; car nous avons donné pour l'erreur des chiffres extrêmes, et dans la pratique nous lisons facile-

ment des différences de 25^{cc}. La vraie cause d'erreur est dans le réglage des compteurs. Ils ont besoin d'être réglés avec un grand soin; ce qu'on obtient sans peine en faisant passer successivement 2^{mc} ou 3^{mc} d'air à travers les trois appareils. En ajoutant ou en enlevant un peu d'eau, on obtient un réglage parfait.

Mais ils se *dérèglent vite,* car, pendant la respiration, ils se chargent ou se dépouillent d'eau inégalement, de sorte qu'il faut très souvent vérifier s'ils sont bien réglés.

Chacun de ces compteurs mesure 25^{lit} d'air pour un tour (1); une grande aiguille indique les divisions en litres et vingtièmes de litre; une petite aiguille, avec un petit cadran, compte le nombre des tours; une autre aiguille, avec un autre petit cadran, compte le nombre de mètres cubes.

Pour lire facilement les volumes marqués par l'aiguille, nous avons fait construire une aiguille dont la pointe passe dans un petit godet d'encre; cette pointe émoussée est fixée sur une tige mobile, et cette tige peut être repoussée par un léger choc. Quand le choc a lieu, l'aiguille traverse le godet d'encre, et une inscription, marquée par un petit point très apparent, a lieu sur le cadran.

C'est par le choc d'un petit électro-aimant que nous mettons en jeu les aiguilles. On voit qu'à un moment donné les trois aiguilles vont simultanément laisser leurs traces sur les cadrans (2).

Cette disposition est nécessaire dans une expérience où la respiration se fait rapidement; car, à l'œil, on ne peut pas distinguer le point où se sont arrêtées les aiguilles.

Diverses objections peuvent être faites à la mensuration par les compteurs : la première, c'est l'inégalité dans

(1) Nous en avons plus récemment fait construire trois autres qui mesurent 50^{lit}.

(2) Cette aiguille, d'une construction assez délicate, a été faite sur nos indications par M. Ducretet.

la saturation de l'air en vapeur d'eau, la deuxième, c'est l'inégalité de la température, et enfin la troisième, c'est l'absorption d'acide carbonique par l'eau des compteurs.

Nous allons examiner séparément ces trois objections :

1° L'air inspiré est saturé de vapeur d'eau, car on le fait passer à travers un barboteur où il se sature d'humidité. Il est donc mesuré humide. De même, pour le compteur n° 2, le gaz est aussi mesuré humide, puisque c'est le gaz expiré qui sort des poumons chargé de vapeur d'eau et qui, en outre, passe à travers un autre barboteur. Quant au troisième compteur, le gaz qu'il doit mesurer, ayant été privé d'eau par le passage à travers la colonne de potasse, doit être de nouveau saturé de vapeur d'eau. Pour cela il passe à travers une longue colonne où les boules de verre superposées reçoivent de l'eau de chaux qui a sensiblement la même tension de vapeur que l'eau. Ainsi dans les trois compteurs arrive de l'air saturé de vapeur d'eau.

2° La température du barboteur où passe le gaz expiré reste constante, par suite de la chaleur spécifique très faible du gaz. Il s'ensuit que dans les trois compteurs la température reste la même : le volume considérable (25^{lit}) des compteurs avec une masse d'eau de près de 40^{lit} fait que la circulation d'air est assez lente pour que les gaz se refroidissent absolument et également. L'expérience directe nous a d'ailleurs démontré qu'en faisant passer de l'air chaud à travers un barboteur on refroidit le gaz assez pour qu'on puisse en prendre une mesure très exacte, aussi exacte que si l'on avait fait passer de l'air froid.

3° On pouvait craindre que dans le deuxième compteur, celui où passe l'air expiré avant l'absorption par la potasse, il y eût par l'eau du compteur absorption d'une quantité notable d'acide carbonique. En effet, il y a là une masse de 40^{lit} d'eau qui pourrait absorber une quantité appréciable de ce gaz. Soit la tension de l'acide carbo-

nique expiré égale en moyenne à 4 pour 100, cela fait pour 40^{lit} d'eau environ 1^{lit} de CO^2 à 0°. Mais d'abord la température est plus élevée que 0°; de plus, la tension de CO^2 est rarement de 4 pour 100, de sorte que l'eau du compteur ne pourrait absorber, en général, qu'un demi-litre de CO^2. On voit qu'il suffit alors de ne commencer les mesures qu'après avoir fait passer au préalable dans le compteur une certaine quantité des gaz de l'expiration de manière à saturer à peu près de CO^2 l'eau qu'il contient. D'ailleurs l'expérience, qui, en pareille matière, juge souverainement, nous a permis de retrouver très exactement les quantités d'acide carbonique que nous avions introduites dans de l'air circulant à travers nos deux compteurs.

Quant aux corrections de température et de pression, elles peuvent se faire très facilement. Pour la température, on mesure la température de l'eau des barboteurs ou des compteurs, lesquels, par suite de leur masse épaisse, ne subissent que très lentement l'influence des variations de la température ambiante. Quant à la mesure de la pression, elle est relativement plus difficile, par suite de la hauteur, forcément assez variable suivant les conditions d'expérience, des barboteurs et des appareils d'absorption. Aussi, en général, nous n'en avons pas tenu compte, car c'est une minime variation qui ne change guère le résultat final de l'expérience.

Il ne faut pas perdre de vue que cet appareil ne donne pas la mesure rigoureuse du gaz carbonique produit, et que nous ne pouvons indiquer avec certitude les centièmes de litre; mais les écarts physiologiques sont tels que, si l'on donne la première décimale avec quelque certitude, on doit estimer avoir obtenu un résultat satisfaisant.

§ 2. — *De l'absorption de l'acide carbonique.*

Pour réaliser l'absorption de l'acide carbonique, il fallait éviter une pression trop forte et, cependant, mul-

tiplier les contacts du gaz avec les corps qui devaient l'absorber. Nous avons résolu le problème en faisant tomber une pluie de potasse caustique par un tourniquet hydraulique dans une longue éprouvette remplie de boules de verre. Ainsi la potasse, en tombant, se dissémine à l'extérieur de ses boules (environ 300 dans l'éprouvette) et ainsi se trouve assurée la dissémination de la potasse sur une très vaste surface.

Pour que l'écoulement de la potasse puisse être facilement réglé, nous ne pourrions songer à nous servir de robinets en verre ou en métal, qui eussent été trop facilement attaqués. Nous avons employé une fermeture hydraulique : le tube amenant la potasse plonge dans une éprouvette contenant une colonne de mercure dont la hauteur peut être modifiée au moyen d'un réservoir de mercure placé à des hauteurs variables. Dès que la hauteur de mercure ne contrebalance plus la pression de la potasse, celle-ci s'écoule, et ne s'arrête que lorsque l'on augmente la hauteur du mercure. On peut ainsi avoir un écoulement très faible ou très rapide, et la graduation est plus facile qu'avec un robinet.

En bas de l'éprouvette où a lieu l'absorption d'acide carbonique est un siphon recourbé plongeant dans le liquide et disposé de telle sorte que, l'écoulement de la potasse étant par le haut continu, l'écoulement par le bas maintienne le niveau constant.

Ainsi, par le passage dans cette grande éprouvette, l'air expiré, dont le volume a été inscrit par le deuxième compteur, se dépouille de son acide carbonique. Mais, comme il reste encore quelques traces d'acide carbonique et que, d'autre part, il faut saturer l'air d'eau, nous avons dû le faire passer dans une seconde grande éprouvette semblable à la première, remplie aussi de boules de verre, dans laquelle tombe de l'eau de chaux par un tourniquet. Cette eau de chaux s'écoule par le bas au moyen d'un siphon à

niveau constant amorcé comme dans la première éprouvette. Nous avons ainsi deux grandes éprouvettes (de 25^{lit} chacune) où le gaz expiré est en contact avec de larges surfaces, baignées par de la potasse dans la première éprouvette et par de l'eau de chaux dans la seconde.

L'eau de chaux est facilement obtenue en faisant passer un courant d'eau dans un grand sac rempli de chaux. L'eau passant à travers le sac se charge de chaux en subissant une grossière filtration tout à fait suffisante.

Cette eau de chaux, n'ayant pas de valeur vénale, n'est pas recueillie après avoir servi à l'absorption de l'acide carbonique; il n'en est pas de même pour la potasse qui doit être employée concentrée : elle retombe dans un récipient placé sous la table. Comme les manipulations de la potasse sont toujours désagréables, il importe de pouvoir la faire remonter automatiquement. A cet effet le récipient supérieur, d'où tombe la potasse, est hermétiquement fermé, de sorte qu'on y peut faire le vide par la trompe. A ce récipient est adapté un tube, dit *plongeur*, par lequel la potasse est aspirée. Un autre tube sort de ce récipient pour actionner le robinet et, enfin, un troisième tube (tube de Mariotte) sert à rétablir la pression atmosphérique quand on veut déterminer l'écoulement de la potasse.

Cette potasse peut servir pendant très longtemps. Avec 200^{kg} de lessive de potasse on peut faire de quotidiennes expériences pendant près d'un an.

Les seules conditions nécessaires pour que tout se passe régulièrement, c'est d'abord l'herméticité absolue de tous les appareils. Il faut que les grandes éprouvettes soient munies dans le haut d'un large bouchon de caoutchouc et que les ajutages soient solidement adaptés par de bons tubes de caoutchouc. Les tubes doivent être assez larges : d'abord le tube qui sert à faire monter la potasse doit être large pour que l'ascension de la potasse se fasse aussi ra-

pidement que possible. Avec un large tube et une bonne trompe aspirante (les trompes aspirantes faisant bien le vide, sont les trompes en verre, modèle Alvergniat, les autres systèmes de trompes métalliques sont tous plus ou moins défectueux) on peut faire monter à 4^{m} de hauteur 200^{lit} de potasse en une demi-heure.

Les autres tubes pour les siphons à niveau constant doivent être aussi assez larges pour qu'il y ait toujours un écoulement facile, quelle que soit la quantité de liquide tombant par le haut : autrement dit, les siphons doivent toujours être d'un diamètre double du diamètre des tubes apportant la potasse ou la chaux.

Dans ces conditions, l'absorption de l'acide carbonique est facile, complète, et il n'y a pas de causes d'erreurs autres que le manque de sensibilité de l'appareil pour les petites quantités à doser.

Il importe cependant aussi de connaître une condition essentielle inhérente à l'appareil. Par suite des dimensions considérables des éprouvettes, des tubes de caoutchouc, et surtout des compteurs, l'inscription différentielle entre le deuxième et le troisième compteur comporte un certain retard.

Pour prendre un exemple : soit un petit chien de 5^{kg}, ayant une ventilation d'environ 75^{lit} en une heure, s'il est chloralisé, il faudra le laisser respirer pendant près d'une demi-heure, avant de prendre une mesure valable; car, pendant la première demi-heure, les compteurs et les éprouvettes n'auront fait que se remplir des gaz expirés, sans que l'inscription de ces gaz expirés ait pu se faire dans le troisième compteur. Il y a donc un retard dans l'inscription des phénomènes, retard de dix minutes, d'un quart d'heure ou d'une demi-heure, suivant les cas. C'est certainement un inconvénient sérieux auquel on ne peut remédier qu'en faisant une expérience de quelque durée.

Nous nous permettrons à ce propos de faire remarquer que jusqu'ici aucun appareil ne donnait la courbe complète, ininterrompue, des phénomènes chimiques de la respiration. La courbe que nous obtenons est exacte, mais légèrement retardée.

§ 3. — *De quelques autres dispositions de l'appareil.*

Nous laisserons de côté la description de notre méthode pour enregistrer l'acide carbonique produit (inscription de la vitesse différentielle du deuxième et du troisième compteur). En effet, nous n'avons eu que rarement, dans ces expériences, l'occasion d'employer cet appareil. Il donne plus de précision, mais malheureusement il est assez compliqué.

Quelques mots suffiront pour expliquer les systèmes de masques et de soupapes employés.

La soupape a été construite sur le principe de la soupape de Muller. M. Alvergniat nous en a construit une tout en verre qui est modérément fragile et d'un emploi extrêmement commode. Elle est tout d'une pièce; le diamètre des tubes d'aspiration ou d'expiration est de 2^{cm}, c'est-à-dire très large, de sorte que les mouvements respiratoires ne rencontrent pas de résistance due à l'étroitesse des conduits. On peut la remplir d'eau (ou de mercure dans les cas spéciaux où l'on veut une forte pression). Un petit ajutage à la base de l'une et l'autre colonne de liquide permet d'y introduire de l'eau ou d'en enlever selon les besoins. D'ailleurs, en inclinant l'appareil, plus ou moins, on rend la pression plus ou moins forte.

Certes, il y a un inconvénient manifeste à faire respirer avec une pression de 1^{cm}, 2^{cm}, 3^{cm}, 4^{cm} d'eau à l'inspiration et à l'expiration à la fois. Ce n'est pas tout à fait la respiration normale, mais, quoique ce ne soit pas la respiration normale, cela en est très proche, car la pression de 2^{cm} d'eau n'est pas pénible, et, si l'on s'en aperçoit, cependant on

n'en souffre pas. Pendant trois, quatre, cinq et même six heures on peut respirer ainsi dans l'appareil, presque s'y endormir.

Les masques ou appareils respiratoires que nous avons employés ne sont pas très satisfaisants. Malgré de nombreux essais, nous n'avons pas trouvé le moyen d'avoir un masque présentant les deux conditions suivantes :

1° De ne pas gêner la respiration du patient;

2° D'être absolument hermétique, quelles que soient la rapidité et la force des respirations.

Le plus souvent c'est ainsi que la respiration se faisait : une petite pince à pression était appliquée sur le nez (ce qui est assez désagréable à la longue) et dans la bouche nous placions un gros embout de caoutchouc avec une lamelle de caoutchouc entre les gencives et les lèvres. Une bande de caoutchouc faisant le tour de la tête appliquait les lèvres contre cette lamelle et ne laissait passer que l'embout, auquel on adaptait un tube de caoutchouc. Cette disposition générale est assez analogue au ferme-bouche Denayrouse.

Nous avons fait aussi construire par M. Galante divers masques en caoutchouc qui nous ont rendu quelques services. Le principal dispositif de ces masques consiste en une double membrane de caoutchouc formant un sac n'ayant qu'une seule petite ouverture. Si l'on gonfle ce sac, on comprime la poche intérieure. Après avoir placé la tête du patient dans la poche intérieure, on insuffle le sac, et cela fait une pression qui se répartit sur toutes les anfractuosités de la face et qui applique exactement la paroi interne du sac contre la peau. Un ajutage fait communiquer l'extérieur avec l'endroit où se trouvent placés la bouche et le nez, de sorte que l'individu, dont la tête est enfermée dans ce masque de caoutchouc, peut facilement respirer, sans que l'air s'échappe ou pénètre par d'autres points que par l'ajutage susdit.

CHAPITRE II.

ÉCHANGES RESPIRATOIRES ET VENTILATION.

§ I. — *Des échanges respiratoires en moyenne.*

A. Moyenne générale.

Nos expériences ont porté toutes, sauf de très rares exceptions, sur le même individu. Il s'agissait d'un homme de 48 ans environ, pesant, le 16 mars 1887, 48^{kg} et le 30 juin de la même année 52^{kg}. Du 16 mars au 30 juin, c'est-à-dire pendant trois mois et demi, nous avons pu faire avec lui de nombreuses expériences. Il ne se passait pas de jour que nous ne fissions 2 ou 3 dosages, et même parfois davantage.

De là une grande quantité de chiffres, qui sont certainement plus considérables, pensons-nous, que l'ensemble des chiffres obtenus jusqu'ici : ils nous permettent d'établir des moyennes, ce qui élimine les écarts accidentels.

La ventilation totale porte sur $96\,542^{lit},25$. La quantité de CO^2 a été de $3431^{lit},90$ et la quantité d'oxygène égale à $4077^{lit},80$. La durée totale de ces expériences a été de $195^h 8^m$.

Si nous rapportons ces chiffres au kilogramme et à l'heure, nous obtenons les nombres suivants [1] :

Ventilation	$9^{lit},900$
CO^2 (en poids)	$0^{gr},6405$
Rapport de CO^2 à O^2	0,841
Proportion de CO^2 dans 100 vol. d'air en vol...	3,54
Proportion de O^2 absorbé dans 100 vol. d'air en vol	4,23

[1] Pour tous les chiffres, très nombreux, que nous aurons l'occasion de donner dans le cours de ce travail, la ventilation est exprimée en litres, le CO^2 en grammes. L'oxygène est indiqué en volumes, car nous donnons le quotient respiratoire, c'est-à-dire son rapport avec le CO^2 produit. Tous les chiffres sont calculés pour 1^{kg} de poids vif et une heure; ceci soit dit une fois pour toutes, sans que nous pensions nécessaire de le répéter après chaque indication numérique.

B. Moyennes spéciales.

Mais ces chiffres ne donnent qu'un résultat brut; et, pour avoir une moyenne tant soit peu satisfaisante, comparable avec les chiffres donnés par les autres auteurs, il faut éliminer les expériences où il y a eu travail musculaire; car le travail musculaire exerce, comme on sait, une influence énorme sur les échanges respiratoires.

Il faut de plus séparer les chiffres notés pendant le jeûne des chiffres notés après le repas. Nous avons alors divisé l'ensemble de nos dosages en trois groupes : jeûne, digestion, travail.

Jeûne (moyenne de XXXVI expériences).

	Ventilation en vol. par kilogr. et par heure.	$\frac{CO^2}{O^2}$ en volume.	CO^2 en poids par kilogr. et par heure.	Pour 100 vol. exp. quel vol. de CO^2.
Moy....	8,54	0,78	0,492	3,25
Maximum ..	10,30	0,92	0,580	4,00
Minimum...	6,60	0,64	0,429	2,25

Digestion (moyenne de LXXXVI expériences).

	Vent.	$\frac{CO^2}{O^2}$.	CO^2.	Pour 100 combien de CO^2.
Moy....	9,37	0,84	0,569	3,28
Maximum ..	12,60	1,25	0,712	4,12
Minimum...	7,60	0,64	0,413	2,25

Travail (moyenne de XLVIII expériences).

	Vent.	$\frac{CO^2}{O^2}$ (1).	CO^2.	Pour 100 combien de CO^2.
Moy	12,64	0,87	0,895	3,70
Maximum ..	22,90	1,11 (?)	1,344	5,45
Minimum...	9,6	0,52 (?)	0,592	2,68

(1) Le rapport de CO^2 à O^2 ne peut pas être déterminé avec une précision absolue dans l'ensemble de nos expériences; car, toutes les

Si nous comparons ces chiffres avec ceux d'autres auteurs, nous trouvons une grande analogie, et certainement il paraît difficile d'arriver à des résultats plus concordants.

CO^2 produit (par kilogramme et par heure) en poids :

	Poids de l'individu.	Jeûne.	Digestion.	
	kg 60...	0,518	0,628	Speck (1).
	71...	0,433	0,542	Pettenkoffer et Voit (2).
	52...	0,545	0,580	Jolyet, Bergonié et Siglas (3).
	65...	0,514	»	Id.
	50...	0,492	0,569	Hanriot et Ch. Richet.
Moy...	60	0,500	0,580	

On voit que pour des adultes âgés de près de cinquante ans la concordance des chiffres est assez satisfaisante (4),

fois que la ventilation est très énergique, il se fait par le masque de petites fuites, très petites, insignifiantes au point de vue de la ventilation totale, ou de la quantité de CO^2, mais très importantes pour juger le rapport des deux gaz.

En effet, supposons en un quart d'heure une ventilation de 100^{lit}, avec une production de $CO^2 = 4^{lit}$, et une absorption de $O^2 = 5^{lit}$. S'il y a une fuite entre l'inspiration et l'expiration, au lieu de retrouver 101^{lit}, je retrouverai au compteur n° 2, 100,5 : cela fera une erreur bien faible, pour CO^2. Au lieu d'avoir 4^{lit}, soit par kilogramme et par heure, $0^{gr},576$, nous aurons 0,573 ; ce qui n'a que peu d'importance ; mais le rapport de CO^2 à O^2 sera tout à fait différent : étant dans le premier cas de 0,80, et dans le second cas (avec une très faible fuite) de 0,72. L'ensemble du rapport dans le travail musculaire, tel qu'il résulte de nos chiffres, est certainement exact ; mais les minima et les maxima, coïncidant avec un travail musculaire très énergique, ne le sont pas, car de très faibles fuites par les masques ont pu altérer le résultat.

(1) *Arch. f. exp. Path.*, t. II, p. 405 ; 1874.

(2) Cités dans *Hermann's Handbuch der Physiol*, t. IV, 2e fasc. p. 144.

(3) *Comptes rendus de l'Acad. des Sc.*, t. CV, p. 180 ; 1887.

(4) Dans les chiffres nombreux dus à Andral et Gavarret, le poids des individus expérimentés n'est pas donné. Ranke (cité in *Hermann's Handbuch*) pesant 73^{kg} a obtenu un maximum de $0^{gr},520$, et un minimum de $0^{gr},373$, en moyenne $0^{gr},446$ sur lui-même. Dans de récentes expériences, M. Lœwy (*Archives de Pflüger*, t. XLIII, p. 523) a trouvé

et que les variations individuelles, dues à l'alimentation ou à la température par exemple, suffisent à expliquer les écarts.

Nous pouvons donc admettre comme moyenne générale, en chiffres ronds, $0^{gr},500$ de CO^2 par kilogramme et par heure à l'état de jeûne et 0,580 à l'état de digestion.

§ 2. — *Du rapport entre l'acide carbonique et l'oxygène.*

Nous appellerons avec M. Pflüger *quotient respiratoire* le rapport de volume entre l'oxygène absorbé et l'acide carbonique produit. Comme l'acide carbonique renferme son propre volume d'oxygène, cela nous permet tout de suite de savoir quelle est la proportion d'oxygène qui sert à la combustion complète du carbone pour l'éliminer à l'état de CO^2.

Ce rapport est très variable suivant l'alimentation, et il présente des variations notables; au contraire, à l'état de jeûne, il ne varie que peu.

Il varie dans le jeûne entre 0,92 et 0,64, et il a été en moyenne de 0,78; chiffre plus faible que celui qu'ad-

---

chez des individus à jeun une production de CO^2 très faible, avec un minimum de 0,354 et une moyenne de 0,372. Le quotient respiratoire a été en moyenne 0,80. Les individus observés pesaient 67^{kg} et 60^{kg}. Les chiffres de M. Geppert (*Arch. f. exp. Pathol.*, t. XXII, p. 382; 1887) sont aussi très faibles, en moyenne de $0^{gr},322$. Dans les intéressantes expériences de M. Smith (*Journal de la Physiologie*, t. III, p. 506; 1860), le poids des individus en expérience n'est pas mentionné.

Des chiffres de M. Giliberti (*Arch. per le Scienze mediche*, t. VI, p. 113; 1883), au point de vue qui nous occupe, on ne peut rien conclure.

MM. Gréhant et Quinquaud (*Journal de l'Anatomie*, t. XVIII, p. 491; 1882) ont fait des dosages de CO^2 exhalé chez des personnes âgées; mais leurs chiffres ne se rapportent guère qu'à la proportion centésimale du CO^2 de l'air expiré.

Nous pourrions citer encore nombre de recherches diverses; mais nous croyons avoir indiqué les plus intéressantes. Les travaux importants de M. Fredericq sur la régulation de la chaleur chez l'homme ont trait à l'absorption de O^2, et non à la production de CO^2.

mettent M. Speck (0,87) ou MM. Jolyet, Bergonié et Sigalas (0,87). Il est vrai que dans nos expériences il s'agissait souvent d'un jeûne très prolongé, puisque dans un cas le jeûne a duré pendant deux jours et demi.

L'écart moyen de la moyenne a été de 6 pour 100, soit oscillant entre 0,72 et 0,84. Sur trente-six expériences, six fois le rapport a été supérieur à 0,84 (0,92; 0,90; 0,88; 0,87; 0,86; 0,86); et inférieur à 0,72 huit fois (0,71; 0,71; 0,70; 0,69; 0,69; 0,68; 0,67; 0,64).

Nous avons vu, ainsi que l'avaient constaté avant nous tous les physiologistes, le quotient respiratoire modifié par l'alimentation. La quantité de CO^2 excrété augmente beaucoup, tandis que celle de l'O absorbé augmente peu.

Les chiffres moyens le prouvent. Ainsi, par le fait de l'état de digestion, le quotient respiratoire a été de 0,84 sur quatre-vingt-six expériences.

L'écart moyen de la moyenne a été de : 8 pour 100, soit oscillant entre 0,92 et 0,76; mais il y a eu des chiffres extrêmes en assez grand nombre. Ainsi 1,25; 1,20; 1,16; 1,13; 1,01; 0,99; 0,97; 0,96; 0,96; 0,96; 0,95; 0,94; 0,94; 0,93; 0,93; pour les chiffres supérieurs à 0,92, et pour les chiffres inférieurs à 0,76, 0,74; 0,74; 0,73; 0,73; 0,72; 0,69; 0,69; 0,69; 0,68; 0,68; 0,66; 0,66; 0,65; 0,65; 0,64.

Voici d'ailleurs quelques exemples qui montrent combien le quotient respiratoire varie suivant l'influence d'une nourriture exclusivement composée d'hydrates de carbone.

Expérience I. — 8 juin 1887.

	Quotient respiratoire.
A jeun, de 9^h à 9^h22	0,73
A 9^h30^m S. prend 250^{gr} de glucose pur.	
De 11^h25^m à 11^h46^m	1,25
De 12^h34^m à 1^h13^m	1,16
A 1^h15^m S. prend 100^{gr} de glucose.	

	Quotient respiratoire.
De 2h 15m à 2h 35m	1,03
A 3h 30m S. prend 100gr de glucose.	
De 4h à 4h 20m	1,10
De 5h 15m à 5h 52m	1,13

Rarement on obtient un rapport aussi élevé. En effet, dans une expérience ultérieure, nous avons vu le rapport croître; mais beaucoup moins.

Expérience II. — 17 juin.

	Quotient respiratoire.
A jeun, de 8h 55m à 9h 15m	0,81
A 9h 50 S. prend 350gr de glucose avec des confitures.	
De 10h à 10h 21m	0,70
De 1h 15m à 1h 42	0,92
De 2h 50m à 3h 40m	0,88
A 4h S. prend 250gr de glucose.	
De 4h 38m à 5h 8	0,92

Expérience III. — 8 avril.

A jeun, de midi à midi 50m	0,72
A 1h S. prend 300gr de sucre de lait.	

et on a les quotients respiratoires suivants :

De 1h 50 à 3h	0,78
De 3h à 4h	0,93
De 4h à 5h	1,09
De 5h à 5h 45m	1,12
De 1h 50 à 5h 45m. Total	0,96

Cette expérience, ainsi que les précédentes, nous donne la mesure du temps nécessaire pour que, par l'alimentation sucrée, le quotient respiratoire soit modifié.

Dans la première expérience deux heures ont suffi.

Dans la deuxième expérience une demi-heure n'a pas suffi.

Dans la troisième expérience, au bout de deux heures,

il y a eu un changement assez faible, qui a atteint son maximum au bout de quatre heures.

Les alimentations autres que les sucres ne peuvent pas modifier le quotient respiratoire, ou du moins la modification est très légère.

Expérience IV. — 9 juin.

	Quotient respiratoire.
A jeun, de 8^h à $8^h 20^m$	0,76
A $8^h 30^m$ 10 jaunes d'œuf.	
De 10^h à $10^h 21^m$	0,79
De midi 15^m à midi 45^m	0,74
De $1^h 30^m$ à $2^h 26^m$	0,83
Moyenne	0,79

Expérience V. — 22 juin.

A jeun, de 7^h à $7^h 40^m$	0,71
A 11^h S. prend de la viande.	
De $1^h 50^m$ à $2^h 12^m$	0,69

Expérience VI. — 6 juin.

A $10^h 15^m$ S. prend de la graisse (lard cuit).	
De midi 45^m à $1^h 15$	0,72
De 3^h à $3^h 30$	0,74
De $4^h 15^m$ à 5^h	0,67
De $8^h 30^m$ à 9^h	0,77
Moyenne	0,72

La moyenne de 0,72 nous montre donc qu'avec une alimentation exclusivement grasse, le quotient respiratoire est aussi faible que dans l'état de jeûne.

Expérience VII.

	Quotient respiratoire.
4 avril (à jeun depuis vingt-quatre heures).	
De 1^h à 3^h	0,84
De 4^h à $5^h 30^m$	0,85

5 avril (jeûne de quarante-huit heures).

	Quotient respiratoire.
De 9^h à 10^h	0,81
A 10^h (ingestion de peptones) (20^{gr}).	
De 11^h à midi	0,86
De 12^h45^m à 1^h45^m	0,81
A 1^h45^m S. prend 300^{gr} de viande.	
De 2^h35^m à 5^h10^m	0,81

6 avril (pas d'alimentation).

De 9^h à 10^h	0,81
A 10^h, 300^{gr} de viande.	
De 10^h30^m à 2^h30^m	0,83

Ces expériences confirment donc pleinement le fait bien connu des physiologistes qui ont étudié les échanges respiratoires, à savoir que l'alimentation par les graisses et les matières azotées ne modifie pas le quotient respiratoire, mais que l'alimentation par des hydrates de carbone tend à rendre ce quotient respiratoire égal à 1.

Même, dans quelques-unes de nos expériences, ce quotient a atteint le chiffre de 1,25 : ce qui prouve qu'une certaine quantité de CO^2 est mise en liberté, qui n'est pas le résultat immédiat de la combustion du carbone par l'oxygène, puisqu'une plus grande quantité d'acide carbonique est excrétée que n'en ferait supposer la quantité d'oxygène absorbé.

D'ailleurs, même si le quotient respiratoire est de 1, comme on ne peut guère admettre que tous les phénomènes d'oxydation autres que la production de CO^2 ont cessé tout d'un coup, il s'ensuit nécessairement, qu'il y a plus de O^2 dans le CO^2 produit qu'il n'y a eu de O^2 absorbé. Si, normalement, nous oxydons 20 pour 100 de l'O^2 absorbé en oxydations incomplètes, après une alimentation sucrée, nous devons encore produire ces oxydations incomplètes. Par conséquent l'O^2 du CO^2 produit en excès ne peut pas

provenir de l'oxygène immédiatement absorbé, et le CO^2 doit sans doute résulter d'actions chimiques autres que l'oxydation du carbone par l'oxygène ingéré.

Après un repas mixte, le quotient respiratoire se modifie. Ce qui est intéressant, c'est de savoir à quel moment précis commence cette modification.

Expérience VIII.

	Quotient respiratoire.
1er avril (à jeun).	
De midi 36m à 2h	0,88
Repas copieux à 2h.	
De 3h.20m à 4h. 5m	0,90
De 4. 5 à 4.35	0,94
De 4.35 à 5.14	0,85

Le maximum a donc eu lieu deux heures quinze minutes environ après le repas, et l'accroissement avait débuté une heure après.

Mais nous reviendrons sur ces faits quand nous aurons à étudier l'influence des repas sur la quantité de CO^2 éliminé et sur la ventilation.

Nous tenons à faire remarquer le chiffre élevé du quotient respiratoire à l'état de jeûne. Il s'agit là, en effet, d'un point fort intéressant et qui mérite de fixer l'attention.

Quand, vers le 15 mars, nous commençâmes nos expériences avec S., il pesait 47kg,400; nous le soumîmes alors à un régime régulier, très copieux, bien supérieur au maigre et piteux régime de son existence antérieure. Sous l'influence de cette alimentation, il engraissa rapidement, si bien qu'il pesait 52kg le 28 mars. Il avait donc une forte réserve nutritive, due à une alimentation plus riche, et cette réserve nutritive a fait que, même à l'état de jeûne, le quotient respiratoire était encore assez élevé.

Les chiffres suivants montrent qu'avec un jeûne long-

temps continué, le quotient respiratoire tend à décroître :

1er avril	(à jeun)	0,88
1er »	(après repas)	0,93
2 »	(à jeun)	0,92
4 »	(à jeun depuis vingt-six heures)	0,84
5 »	(» » quarante-huit heures)	0,81

Entre le 5 et le 21 avril, il fut soumis à un régime alimentaire beaucoup moins riche, et alors le quotient respiratoire est devenu plus faible après un jeûne même moins prolongé.

22 avril (à jeun)	0,76	
23 » (à jeun depuis quarante-huit heures).	0,68	Moy. 0,70
Le même jour (à jeun)	0,79	
» » »	0,64	
» » deux heures après le repas qui rompt son jeûne	0,81	

De sorte que l'état de jeûne vrai n'est obtenu que plus de vingt-quatre heures après l'absence d'aliments, si l'alimentation préalable a été très riche.

Le quotient respiratoire pendant le travail est plus élevé que pendant le repos ; mais nous ne sommes pas tout à fait sûrs de l'exactitude de nos chiffres quand le travail est énergique, car il y avait peut-être de très légères fuites dans le masque, fuites insignifiantes pour la mesure de la ventilation ou même de la quantité de CO^2 expiré, mais très importantes si l'on veut calculer exactement les proportions relatives de l'O absorbé et du CO^2 produit.

Si l'on étudie le quotient respiratoire dans ses rapports avec la quantité absolue de CO^2 produit, on voit que, si la quantité absolue va en croissant, le quotient respiratoire va aussi en croissant ; ce qui prouve que, si les échanges chimiques viennent à croître, le CO^2 produit varie plus que l'O^2 absorbé.

En effet, nous avons les chiffres suivants :

Jeûne.

	Poids de CO^2.	Quotient respiratoire.
Moyenne (XXXVI exp.)	0,492	0,78
Maxima (au-dessus de 0,530) (VIII exp.)	0,570	0,85
Minima (au-dessous de 0,450) (VI exp.)	0,441	0,72

Digestion.

	Poids de CO^2.	Quotient respiratoire.
Moyenne (LXXXVI exp.)	0,569	0,84
Maxima (au-dessus de 0,600) (XIX exp.)	0,649	0,88
Minima (au-dessous de 0,530) (XVIII exp.)	0,497	0,79

On voit que la quantité absolue de CO^2 est tout à fait en rapport avec le quotient respiratoire. Plus notre excrétion de CO^2 est considérable, plus le quotient respiratoire est élevé, si bien qu'à l'état de jeûne, pour des productions fortes de CO^2, le quotient respiratoire est aussi fort qu'à l'état de digestion pour des quantités faibles de CO^2.

C'est là un fait qui, croyons-nous, n'avait pas été encore démontré; on peut le formuler ainsi :

Le quotient respiratoire, toutes choses égales d'ailleurs, est d'autant plus élevé que la quantité absolue de CO^2 *excrété est plus considérable.*

Le quotient respiratoire, dans le travail musculaire, a été en moyenne de 0,87. Si nous prenons les maxima et les minima, nous trouvons :

Travail.

	Poids de CO^2.	Quotient respiratoire.
Moyenne (XLVIII exp.)	0,895	0,87
Maxima (au-dessus de 1^{gr}) (XII exp.)	1,138	0,85
Minima (au-dessous de 0,700) (VII exp.)	0,649	0,84

Mais, nous le répétons, le rapport entre l'oxygène et l'acide carbonique ne peut pas être par notre méthode très exactement déterminé dans le travail musculaire; car une ventilation énergique apporte de petites fuites dans le

masque, qui, si petites qu'elles soient, changent beaucoup le rapport de CO^2 à O^2.

§ 3. — *De la ventilation.*

A. Ventilation en général.

On appelle *ventilation* la quantité d'air qui circule dans les poumons, pendant le va-et-vient de la respiration normale. Les variations de la ventilation ont attiré spécialement notre attention; et, en effet, dans la plupart des expériences faites par divers auteurs, on n'a pas noté la ventilation, la disposition de l'appareil ne se prêtant pas à la mesure simultanée de l'air inspiré et des échanges chimiques produits.

A vrai dire, nos chiffres ne donnent pas tout à fait la ventilation normale. En effet, S. respirait à travers la soupape de Müller, et il fallait mettre dans chaque branche de la soupape une certaine quantité d'eau; de sorte que la pression à vaincre (pour l'expiration comme pour l'inspiration) était de 2^{cm} d'eau, pression faible assurément, mais qui n'est pas négligeable, et qui modifie peut-être aussi les échanges gazeux pulmonaires, ou tout au moins la circulation de l'air dans les poumons.

Cette réserve étant faite, nos chiffres donnent avec une grande précision la ventilation pulmonaire. On a vu que l'ensemble de nos mesures porte sur la quantité énorme de $96^{mc},542$, pendant $195^h 8^m$, ce qui donne une moyenne de $9^{lit},9$ par heure et par kilogramme, ou, en chiffres ronds, 10^{lit}.

En dissociant les chiffrès relatifs au travail musculaire, à l'état de jeûne et à l'état de digestion, on a les trois séries suivantes :

Jeûne.

Ventilation.	Moyenne.	CO^2 produit.
De $9^{lit},4$ à $9^{lit},2$ (IV expériencces)......	9,2	0,515
De 8,7 à 8,4 (XII expériences).....	8,5	0,497
De 8,3 à 6,6 (XIX expériences)....	7,8	0,489

Digestion.

Ventilation.		Moyenne.	CO^2 produit.
De 12,6 lit à 10 lit	(XIII expériences)....	10,8	0,601
De 9,9 à 9,6	(XVI expériences)....	9,8	0,582
De 9,5 à 9,3	(XIX expériences)....	9,4	0,565
De 9,2 à 8,8	(XVI expériences)....	9,0	0,549
De 8,7 à 7,8	(XX expériences).....	8,4	0,544

Travail.

De 22,9 lit à 16,7 lit	(VIII expériences)....	20,2	1,130
De 15,7 à 13	(XI expériences)......	14,0	0,998
De 12,9 à 11,1	(XVIII expériences)...	12,0	0,822
De 10,4 à 9,6	(VII expériences).....	10.0	0,685

Un fait ressort en toute évidence de ces chiffres, c'est que la ventilation est proportionnelle à la quantité de CO^2 excrété, et très rigoureusement proportionnelle, ce qui indique que les mouvements respiratoires, commandés par le système nerveux, sont nécessités par une plus grande tension de CO^2 dans le sang, ou une diminution de la tension de O^2, le rapport entre CO^2 et O^2 ne se modifiant pas sensiblement.

De là cette conséquence, c'est que la proportion centésimale de CO^2 dans l'air expiré varie peu, tandis que la ventilation varie beaucoup.

La proportion moyenne de CO^2 (en poids, par litre et pour 100^{lit}) est :

Jeûne	6,000 gr
Digestion........	6,07
Travail..........	6,87

La variation est donc de 15 pour 100 dans l'écart de la proportion centésimale, tandis que l'écart des ventilations est de 47 pour 100. Autrement dit, la ventilation peut doubler, tandis que la proportion de CO^2 ne peut augmenter que de 15 pour 100.

Encore devrons-nous éliminer les expériences où il y a eu travail musculaire, car, dans ces cas, il y a souvent un

essoufflement très pénible, presque douloureux. Nous en parlons par notre propre expérience, après l'avoir essayé l'un et l'autre. Un travail musculaire énergique, quand on est forcé de respirer par la soupape de Müller est toujours très difficile, et la ventilation ne peut pas être suffisante.

Donc, si nous nous en tenons aux expériences de jeûne et de digestion, nous voyons que la proportion de CO^2 est très constante : 6 à 6,07; c'est-à-dire se modifiant à peine de 1 pour 100, tandis que la ventilation varie de près de 10 pour 100.

En effet, nous trouvons les proportions centésimales suivantes :

Jeûne.

Moyenne de la ventilation.	Moyenne du CO^2.	Moyenne de la proportion centésimale (en poids).
9,2	0,515	5,6
8,5	0,497	5,85
7,8	0,489	6,25

Digestion.

10,8	0,601	5,20
9,8	0,582	5,95
9,4	0,565	6,00
9,0	0,549	6,10
8,4	0,544	6,50

Travail.

20,2	1,230	5,60
14,0	0,998	7,10
12,0	0,822	6,85
10,0	0,685	6,85

Si l'on élimine les chiffres de ventilation pendant le travail, où la ventilation a été certainement insuffisante et bien inférieure à ce qu'elle eût été sans la soupape de Müller, nous avons une proportion de CO^2 assez constante, variant entre 5,20 et 6,50.

Mais ce qu'il faut noter, c'est que, lorsque la quantité

absolue de CO^2 excrété va en croissant, la ventilation croît plus vite encore, de sorte que les besoins d'excrétion de CO^2 amènent une ventilation plus énergique qu'elle n'eût été vraiment nécessaire pour l'élimination de ce gaz. Il s'ensuit que la régulation *dépasse la limite,* et que, quand nous avons besoin d'une ventilation plus active d'un dixième, nous fournissons une ventilation plus active d'un cinquième.

On ne peut pas soutenir que c'est le défaut d'oxygène qui amène cette ventilation plus active; car, pour des quantités croissantes de CO^2, O^2 a crû en proportions moins grandes. Donc, quand les échanges interstitiels vont en croissant, *la ventilation croît plus vite que* CO^2, *et* CO^2 *croît plus vite que* O^2.

Les chiffres de proportions centésimales observés par nous concordent assez bien avec les chiffres donnés par divers auteurs, quoique, en général, les nôtres soient un peu plus faibles.

Vierordt donne en moyenne (en volumes) 4,10 pour 100 (avec un maximum de 4,51 et un minimum de 4,12) (¹).

Valentin et Brünner donnent.......	4,38
Speck..............................	4,21
Nussbaum..........................	3,80
Wolffberg.........................	3,20

La moyenne est de 3,92 (en volumes); notre moyenne est de 3,30 seulement.

En combinant notre moyenne avec celle des auteurs précités, nous avons en chiffres ronds, pour les gaz expirés, 3,5 de CO^2 pour 100.

B. Influence de l'alimentation.

Il importe maintenant d'établir le moment où s'exerce l'influence des repas sur la ventilation, et de voir si l'aug-

(¹) *Voy.* ces chiffres divers dans *Hermann's Handbuch der Physiol.*, t. IV, p. 110.

mentation de CO^2 est corrélative à cet accroissement dans la ventilation. Nous insisterons sur ces points; car, à notre connaissance, dans les expériences antérieures, la courbe du phénomène n'avait pu être établie.

Expérience VIII bis. — 13 avril. — A jeun; couché.

	Ventilation.	CO^2.	Quotient respiratoire.
De 10h à 10h.30m..	7,2	0,451	0,66
10.30 à 11.....	7,3	0,468	0,76
11 à 11.30..	7,1	0,429	0,66
11.30 à midi...	7,0	0,430	0,69
Moyenne....	7,18	0,446	0,69

A midi, ingestion de sucre de canne, de sucre de lait, d'eau et de vin, avec citron.

De 2h à 2h.30m....	9,0	0,620	0,81
2.30 à 3.......	8,6	0,552	0,87
3 à 3.30....	9,3	0,616	0,89
3.30 à 4.......	8,7	0,592	0,90
5 à 5.45....	8,8	0,572	0,87

On voit à quel point dans une même expérience la ventilation et l'excrétion de CO^2 suivent une marche parallèle.

On notera aussi que le maximum de ventilation a eu lieu trois heures après l'alimentation, et que le quotient respiratoire n'a donné son maximum que quatre heures après.

Une autre expérience que nous avons déjà partiellement rapportée (*voir* plus haut *expérience III,* 8 avril) nous donne des résultats plus nets encore.

Expérience IX.

A jeun.	Ventilation.	CO^2.	Quotient respiratoire.
De midi à midi 50..	7,3	0,437	0,72

De 1h à 1h,45 S. prend du sucre de lait (300gr), du sucre de canne (100gr), des pommes de terre (200gr), avec du vin (400gr) et de l'eau (600gr).

	V.	CO^2.
De 1h.50m à 2h.15m	8,4	0,532
2.15 à 2.45	8,0	0,516
2.45 à 3.15	7,3	0,520
3.15 à 3.30	7,7	0,529
3.30 à 3.45	8,9	0,618
3.45 à 4.00	9,4	0,663
4.00 à 4.15	9,1	0,626
4.15 à 4.30	9,3	0,611
4.30 à 4.45	9,7	0,655
4.45 à 5.00	10,0	0,655
5.00 à 5.15	11,5	0,856
5.15 à 5.45	9.2	0,641

Cette expérience très instructive montre que la ventilation, qui s'était légèrement accrue par le fait du mouvement, au moment du repas, a présenté un minimum de $2^h,45$ à $3^h,15$, c'est-à-dire une heure et demie après le déjeuner. Le maximum n'a été atteint qu'à 5^h, c'est-à-dire quatre heures après le déjeuner. C'est donc de deux à cinq heures après le repas que croît la ventilation.

Dans une autre expérience, faite pendant la nuit après un jeûne prolongé, nous retrouvons la même courbe.

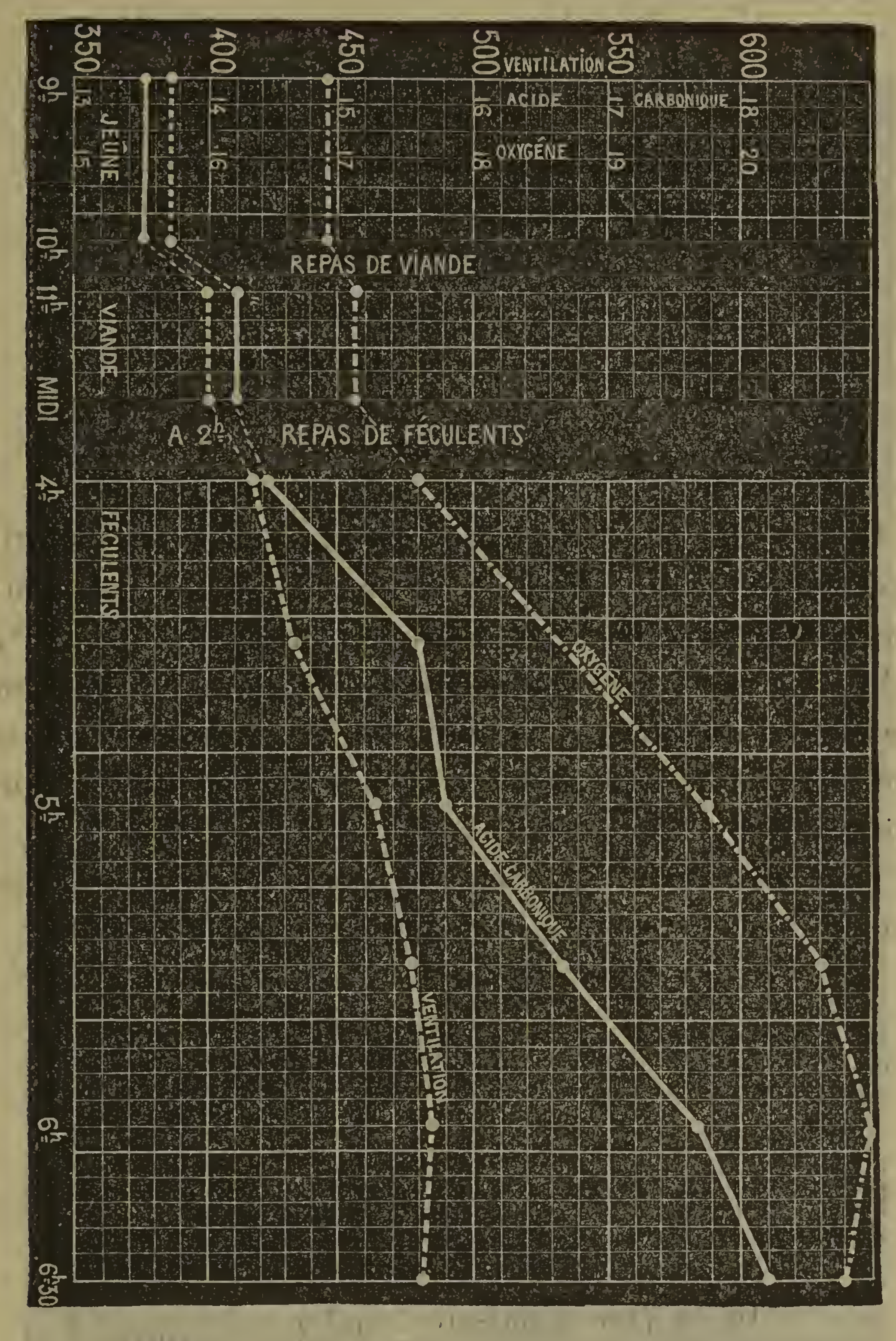
Expérience IX bis.

A jeun depuis 48^h. (23 avril).		CO^2.	Quotient respiratoire.
De 5^h25^m à 6^h5^m.....	7,4	0,514	0,64

Le même jour, de $7^h,30$ à $8^h,15$ du soir, repas de viande (500^{gr}) et d'œufs.

	Ventilation.	CO^2.
De 8h.45m à 9h.00m (soir)	9,3	0,631
9.00 à 9.15	10,1	
9.15 à 9.35	9,9	0,574
9.35 à 9.55	9,1	0,571
9.55 à 10.26	10,1	0,625
10.26 à 10.46	11,1	0,625
10.46 à 11.06	9,8	
11.06 à 11.24	10,2	0,642
11.24 à 11.45	9,9	0,574

Fig. 1.

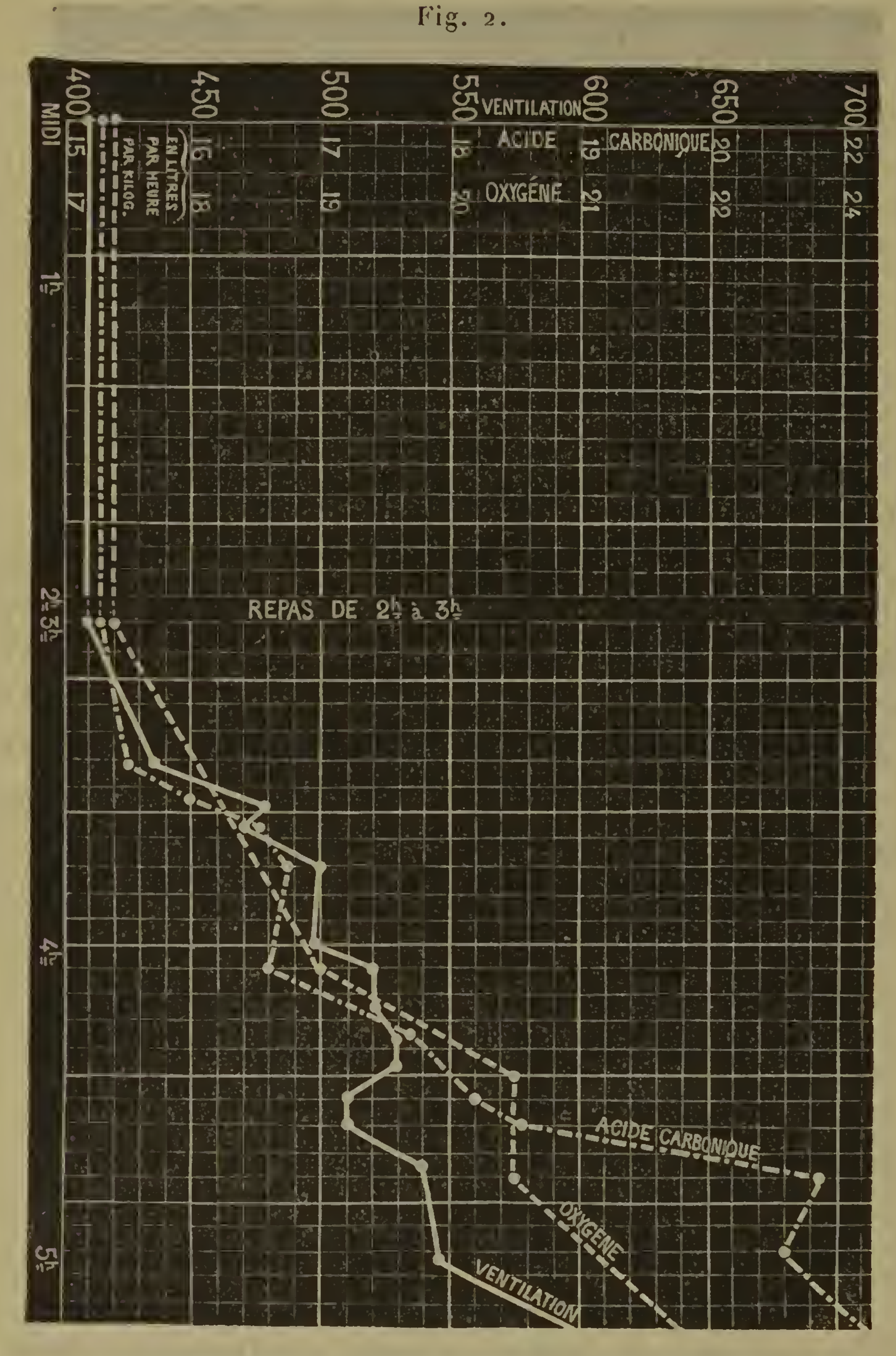


Influence de l'alimentation sur les échanges.

L'ordonnée inférieure marque les heures; sur l'ordonnée latérale, à gauche, sont marquées en chiffres absolus, par heure, d'abord la ventilation en litres (350^{lit}, 400^{lit}, etc.), puis la quantité de CO^2 produite (en litres : 13^{lit}, 14^{lit}, etc.), puis la quantité de O^2 absorbée (15^{lit}, etc.). Le trait plein indique le CO^2; le trait en tirets indique la ventilation; le trait en tirets et points indique l'O^2. On voit que le repas de viande fait croître un peu et également la ventilation, l'O^2 et le CO^2; tandis que le repas de féculents accroît beaucoup la ventilation et l'O^2, mais surtout la production de CO^2

On peut donc concevoir les échanges chimiques de la res-

Fig. 2.



Influence de l'alimentation sur les échanges.

Mêmes indications que pour la *fig.* 1. On voit qu'après un repas mixte il y a une augmentation de CO^2, de O^2 et de la ventilation. C'est deux heures et demie après le repas que le maximum se produit.

piration de la manière suivante. Les mouvements musculaires multiples qui accompagnent nécessairement l'inges-

tion des aliments produisent un accroissement notable de la ventilation et du CO^2 excrété ; puis le calme se fait, et l'élévation de la ventilation et du CO^2 se manifestent quand l'absorption des aliments a commencé, c'est-à-dire deux heures environ après le repas. Au bout de quatre heures, tous les phénomènes se ralentissent.

C. Influence de la variation diurne.

Indépendamment de l'influence des repas, il faut signaler la variation diurne due à une sorte de périodicité du système nerveux.

Cette influence se manifeste avec une netteté extrême sur la température du corps (1), qui varie de 36°,5 à 37°,5 dans le cours de vingt-quatre heures, sans qu'on puisse invoquer l'alimentation comme cause de ce changement.

Eh bien, les modifications dans les échanges chimiques respiratoires et dans la ventilation suivent aussi une certaine périodicité indépendante de l'alimentation. Les chiffres suivants le prouvent.

L'expérience a été faite à l'état de jeûne et à l'état de digestion.

Expérience X (2 avril, à jeûn).

De 10h à 11h....	7,5	0,503	0,92
1h45m à 3h45m.	7,8	0,530	0,90

Le 4 avril (toujours à jeun depuis le 1er avril).

De 1h à 4h.....	7,9	0,531	0,84

Mais l'expérience suivante, faite pendant la digestion, est plus nette encore : nous avons en effet soumis S. à une alimentation régulière, espacée toutes les deux heures, de manière qu'il soit toujours en état de digestion.

---

(1) *Voir* CH. RICHET, *La chaleur animale*, p. 83, *fig.* 10.

Expérience X bis (14 juin).

	V.	CO^2.	Q.R.
De 9h.00m à 9h.25m.	9,2	0,523	0,86
11.00 à 11.15.	9,0	0,505	0,80
1.30 à 2.00.	9,0	0,581	0,93
2.40 à 3.20.	9,5	0,571	0,92
4.00 à 4.30.	9,4	0,530	0,80
5.30 à 6.00.	9,5	0,523	0,89

Les 5 et 6 juin, l'expérience a été faite d'une manière plus complète.

Le 5 juin, à 5^h, S. a pris, toutes les deux heures, un repas ainsi composé :

	gr
Pain....................	40
Viande..................	40
Eau.....................	75
Vin.....................	75
Pommes de terre.........	40
Légumes et fruits.......	20
Café....................	25

Le premier repas a commencé le 5 juin, à 5^h du soir, et toutes les deux heures, sans interruption, jusqu'au 6 juin à $3^h 30^m$ du soir, il a été continué.

Nous obtînmes alors les résultats suivants :

Expérience XI.

		V.	CO^2.	Q.R.
De 8h.45m à 9h.00m	soir .	9,3	0,571	0,65
10.10 à 10.30	id. .	8,8	0,567	0,68
11.40 à min.	id. .	8,9	0,478	0,66
1.20 à 1.45	mat. .	9,9	0,413	0,66
7.35 à 8.00	id. .	9,2	0,528	0,76
10.15 à 10.45	id. .	10,9	0,514	0,89
11.15 à 11.30	» .	10,4	0,564	0,83
3.10 à 3.35	» .	9,5	0,524	0,85
4.30 à 5.00	» .	10,5	0,568	0,88
6.00 à 6.30	» .	9,9	0,543	0,95

Malgré quelques écarts dans les chiffres (notamment une ventilation de 9,9 à 1ʰ du matin, et une de 9,5 à 3ʰ de l'après-midi) on voit qu'il y a une *vraie courbe* diurne, qui se manifeste, non seulement dans la ventilation, mais encore dans l'excrétion de CO^2. (C'est là un fait nouveau sur lequel nous appelons l'attention.)

On constatera aussi l'élévation progressive du quotient respiratoire, l'alimentation spéciale que nous avons donnée alors étant plus riche en hydrates de carbone que l'alimentation ordinaire de S.

D. Influence des substances médicamenteuses.

Les substances médicamenteuses ont une action très puissante sur la ventilation pulmonaire.

Expérience XII. — Glycérine :

S. prend le 29 juin 60^{gr} de glycérine à 1^h30^m.

	V.	CO^2.	Q.R.
De 2^h20^m à 3^h45^m.......	7,7	0,399	0,67
5^h00^m à 5^h25^m.......	7,6	0,419	0,72

On notera ces chiffres très faibles dans la ventilation et surtout dans le CO^2 produit. C'est le seul cas où la production de CO^2 ait été au-dessous de $0^{gr},400$ par kilogramme et par heure.

Expérience XIII. — Sulfate de quinine.

S. prend $1^{gr},50$ à 8^h35^m du matin, à jeun (2 juin).

De 9^h00^m à 10^h45^m.......	7,6	0,488	0,75
2^h45^m à 4^h45^m.......	7,3	0,476	?

Par conséquent, il y a peu de modifications.

Expérience XIV. — Morphine.

(Repas à 8^h du matin. Pas de repas à 11^h).

De 2^h15^m à 2^h45^m........	9,9	0,576	0,78

Ici injection sous-cutanée de $0^{gr},03$ de morphine.

	Vent.
De $2^h.45^m$ à $2^h.55^m$...........	8,9
2.55 à 3.05	6,9
3.05 à 3.15...........	6,8
3.15 à 3.25..........	5,9
3.25 à 3.32...........	6,2
3.32 à 3.37...........	6,0

A partir de $3^h 37^m$ S. s'agite ; car la morphine a provoqué chez lui des démangeaisons, des étourdissements et de la céphalalgie.

De $3^h 37^m$ à $4^h 45^m$..................	7,9
$4^h 45^m$ à $5^h 39^m$..................	8,6

Dans une expérience faite sur l'un de nous, une dose faible d'extrait thébaïque ($0^{gr},025$ la veille au soir) a diminué beaucoup la ventilation (le poids du corps étant de 74^{kg}), (6 mai).

	Vent.	CO^2 produit.
De $5^h.00^m$ à $5^h.20^m$.......	3,85	0,340
5.20 à 5.30.......	3,51	0,340
5.30 à 5.45.......	5,40	0,587
Total........	4, 9	0,418

La proportion centésimale de CO^2 est (en volumes) de 4,76 pour 100 dans l'air expiré, ce qui est un chiffre très fort.

D'ailleurs, en étudiant l'action de la morphine sur le chien, l'un de nous a montré que la morphine diminue la production de CO^2, mais surtout la ventilation, de sorte que la proportion centésimale de CO^2 dans l'air expiré devient alors très forte.

Expérience XV. — Chloral.

25 mai. S. prend à 9^h 3^{gr} de chloral.

De 9^h à $11^h 50^m$....	7,8	0,439	0,67

Ces chiffres indiquent une ventilation assez faible, et une

production de CO^2 assez faible; mais ils n'ont rien de bien extraordinaire.

Plus tard, le même jour, l'abaissement a été plus considérable :

De 1^h à 1^h45^m.....	6,9	0,398	0,77

E. Influence de la température.

Nous avons comparé, ainsi que l'a fait M. Frédéricq dans un intéressant Mémoire, la respiration de l'individu habillé à celle de l'individu nu, par conséquent soumis au froid, et se mettant en état de résistance contre le froid par une combustion exagérée.

Expérience XVI.

Digestion. 7 juin.

De 2.00^h^m à 2.30^h^m (habillé).	9,4	0,564	0,83
De 2.30 à 3.20 (nu).....	9,8	0,573	0,84
De 3.20 à 3.45 (nu).....	9,8	0,589	0,85

Expérience XVII.

19 mars. S. est placé dans un bain qui est à 5^h de 37°,8 et à 5^h30^m de 36°,20 :

De 5^h à 5^h30^m...	11^lit,0	0,613	0,88

Ce sont là des chiffres assurément élevés. On remarquera surtout le chiffre fort de la ventilation, qui, lorsque il n'y a pas d'exercice musculaire, atteint très rarement 11^lit.

Cette expérience a donné d'ailleurs un résultat très remarquable. En effet, le soir de ce même jour, les échanges ont été extrêmement intenses, comme on va le voir par ces chiffres :

19 mars.

De 10^h à 10^h40^m..	10,2	0,748	0,80
De minuit à 1^h...	9,5	0,793	0,88

Cette production de CO^2, sans travail musculaire et sans alimentation exagérée, atteignant 0,793, est tout à fait extraordinaire ([1]).

Elle semble indiquer que l'organisme a réagi au bain par une production intense de calorique, et que cette réaction s'est prolongée pendant longtemps.

Il est vrai qu'une autre expérience a donné un résultat tant soit peu différent. La réaction immédiate a été forte; mais la réaction ultérieure n'a pas eu lieu :

Expérience XIX.

23 mars. De 3^h30^m à 4^h26^m, la température du bain passe de 36°,7 à 30°,25; à 3^h52, elle est de 34°,80 :

De 3^h30^m à 3^h52^m.	11,0	0,609	0,82
De 3^h52^m à 4^h26^m.	15,0	0,842	0,83
Total......	13,5	0,723	0,82

On voit quel énorme accroissement le froid a donné à la production de CO^2.

Expérience XX.

S., après s'être réchauffé, n'a pas eu, le même jour, de réaction secondaire :

De 6^h à 7^h........	9,3	0,573	0,87

F. Influence de la volonté.

Nous avons étudié l'influence de la volonté sur la ventilation. C'est une question des plus controversées et sur laquelle l'accord n'est pas établi ([2]).

([1]) *Voy.* QUINQUAUD, *Bull. de la Soc. de Biol.*, 9 avril 1887, p. 232.

([2]) M. Speck pense que l'effet d'une respiration ralentie ne peut se prolonger pendant longtemps (*loc. cit.*, p. 422); mais la question a été surtout bien étudiée par M. Pflüger (*Arch. de Pflüger,* t. XIV, p. 1-37; 1877) et ses élèves, MM. Finkler et Oertmann (*Ibid.*, t. XIV,

Nos expériences ont été faites sur quatre personnes que nous appellerons H., L., Lg. et R., pesant les uns et les autres à peu près le même poids, 74kg.

Nous appellerons *hypopnée* la ventilation diminuée, et *polypnée* la ventilation activée.

Pour l'hypopnée, la respiration était diminuée autant que possible, et pour la polypnée on tâchait d'avoir une ventilation aussi active que possible.

Expérience XXI. — H.

	Temps en minutes.	Ventilation par heure et par kilogramme en litres.	CO^2 par heure et par kilogramme en grammes.	Proportion de CO^2 dans l'air expiré (en volumes).
Hypopnée.....	5	2,5	0,100	2,0
»	10	3,6	0,330	4,5
»	15	3,9	0,350	4,5
»	20	4,7	0,466	5,0
»	25	5,2	0,633	6,1
»	30	7,0	0,850	6,1

Expérience XXII. — L.

Hypopnée.....	5	6,6	0,354	2,7
»	10	8,0	0,466	3,0
»	20	8,6	0,623	3,6
»	25	6,6	0,734	5,6
»	30	7,8	0,739	4,6

p. 38-73). M. Pflüger a critiqué avec beaucoup de raison les expériences de MM. Voit et Lossen ; toutefois, il n'a pas fait valoir, ce qui est suivant nous la principale objection qu'on peut opposer aux expériences de M. Lossen, c'est que la durée de la mesure des échanges était beaucoup trop courte. MM. Finkler et Oertmann ont montré que sur les lapins une respiration artificielle lente ou rapide ne modifiait pas les échanges.

Nos expériences établissent qu'il en est de même chez l'homme.

Expérience XXIII. — R.

	Temps en minutes.	Ventilation par heure et par kilogramme en litres.	CO^2 par heure et par kilogramme en grammes.	Proportion de CO^2 dans l'air expiré (en volumes).
Polypnée	5	14,3	0,942	3,2
»	10	13,3	0,775	2,9
»	15	13,3	0,683	2,5
»	20	15,8	0,666	2,1
»	25	14,3	0,600	2,1
»	30	15,8	0,650	2,05

Expérience XXIV. — Lg.

(Norm.)	10	6,2	0,396	4,1
Hypopnée	20	2,2	0,178	4,1
»	30	2,9	0,282	4,6
»	35	6,3	0,656	5,0
Polypnée	40	13,1	0,675	2,7
»	45	11,4	0,581	2,5

Expérience XXV. — R.

Polypnée	5	14	0,700	2,5
»	10	15	0,692	2,3
»	15	19	0,623	1,7
»	20	18	0,616	1,7
Hypopnée.....	25	2,3	0,116	2,3
»	30	4,5	0,334	3,9
»	35	4,5	0,408	4,7

Le graphique ci-joint (*fig.* 3) indique clairement le phénomène.

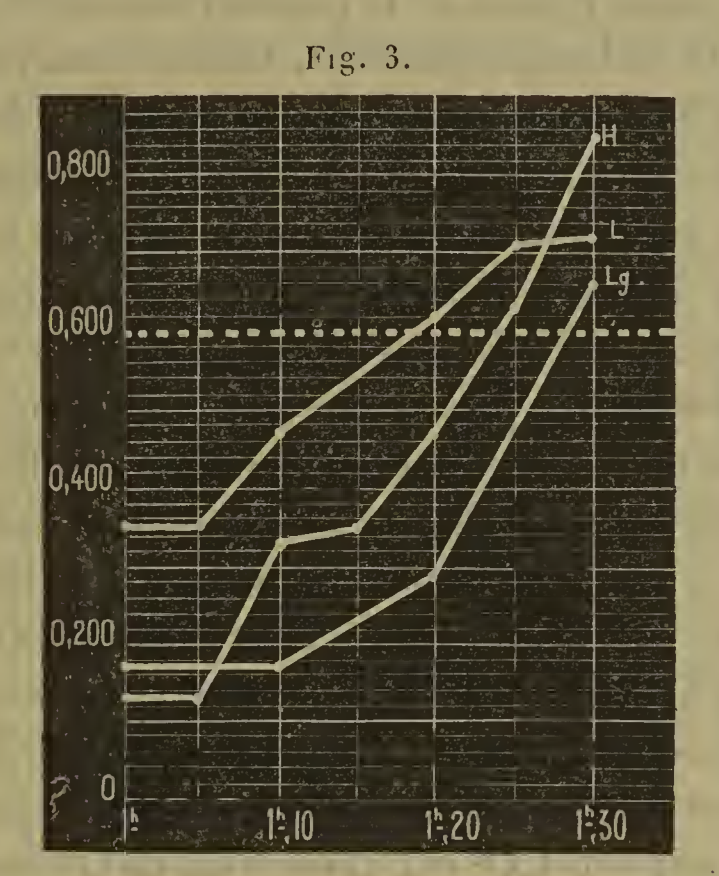
Il faut donc distinguer [1] deux phénomènes tout à fait différents : l'*excrétion* de CO^2 et la *production* de CO^2. Par nos mouvements volontaires nous pouvons pendant quelques minutes augmenter ou ralentir cette excrétion ;

---

(1) *Voir* HANRIOT et CH. RICHET, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CIV, p. 1328, n° 19 ; 9 mai 1887.

si elle est, par exemple, de 0,600 à l'état normal, nous pouvons, par l'hypopnée, en cinq minutes, l'abaisser à 0,100, et, en cinq minutes, par la polypnée, l'élever à

Fig. 3.



Influence de la volonté sur la production de CO^2.

A gauche, en grammes, par kilogramme de poids vif et par heure, les quantités de CO^2 produites. Le trait ponctué indique le taux moyen. Expérience portant sur trois personnes. On voit que vingt minutes après l'hypopnée volontaire, le taux normal est revenu et même dépassé.

0,900; mais ces chiffres extrêmes ne durent pas longtemps. Bien vite l'excrétion, malgré nos efforts, revient au taux normal de 0,600 ou à peu près.

En effet, nous pouvons faire varier l'*excrétion* (pendant quelques minutes au moins), mais nous ne pouvons pas modifier la *production,* car les altérations du rythme respiratoire ne peuvent modifier les combustions des cellules de l'organisme.

Même il se trouve que les altérations volontaires du rythme respiratoire ne peuvent modifier l'excrétion que pendant un temps très court, quelques minutes à peine.

Au bout de vingt minutes, le taux normal est revenu, et même a été dépassé, par une sorte de compensation qui tend à rétablir la balance.

Ce que nous disons de la production de CO^2 s'applique également à l'absorption de O^2. On sait que, par une série de respirations répétées, on peut se mettre en état d'*apnée,* c'est-à-dire rester pendant quelque temps sans respirer. (En nous exerçant, nous avons pu arriver à une durée maximum d'apnée égale à $2^m 30^s$.) Or, dans ce cas, la consommation d'oxygène n'a pas été modifiée : c'est seulement l'absorption par le poumon qui a été arrêtée, le sang contenant des réserves d'oxygène suffisantes pour subvenir aux besoins de nos tissus pendant deux minutes.

Ainsi, — et c'est là une distinction que nous croyons importante — il faut séparer l'*excrétion* de CO^2 et la *production* de CO^2; l'*absorption* de O^2 et la *consommation* de O^2. La consommation de O^2 et la production de CO^2 sont absolument soustraites à l'influence de la volonté, tandis que l'excrétion de CO^2 et l'absorption de O^2 sont soumises à la volonté, mais seulement pendant un temps très court, le temps qu'il faut au sang pour se charger de CO^2 ou se dépouiller d'oxygène.

G. Effets des injections rectales gazeuses d'acide carbonique [1].

Nous nous contenterons d'indiquer ces expériences, rapportées ailleurs avec plus de détails; mais il est bon de les mentionner, car elles fournissent une assez bonne preuve *a posteriori* de l'exactitude de notre méthode analytique.

---

(1) M. Hanriot et Ch. Richet, *Bulletins de la Soc. Biol.*, 14 mai 1887, p. 307. Si nous avons tenté ces expériences, paraissant quelque peu bizarres, c'est parce que M. Bergeon a imaginé un traitement médical de la tuberculose par cette méthode, et qu'il est venu lui-même en faire l'application dans notre laboratoire, chez deux de ses malades dont nous avons pu alors doser les combustions respiratoires.

Un individu de 66^{kg} excrétait avant le lavement gazeux 16^{lit} de CO^2 par heure. Dans la demi-heure qui a suivi l'injection rectale de 3^{lit},500, il a excrété, en plus que précédemment, 2^{lit},300.

S. produisant à l'état normal 12^{lit},55 de CO^2, a reçu en lavement 2^{lit},500 de CO^2. Il a rendu en une heure et quinze minutes 2^{lit},650 de CO^2 de plus que précédemment.

Par conséquent, en faisant la moyenne de ces deux expériences, nous injectons dans le rectum 6^{lit} de CO^2, et nous retrouvons au bout d'une heure 4^{lit},950 de CO^2 en plus.

Ce qu'il y a d'intéressant à noter, c'est : 1° que la ventilation s'est accrue, ce qui semblerait faire croire à l'influence de CO^2 sur l'innervation respiratoire motrice, et 2° que les effets sont presque instantanés, ce qui prouve que le CO^2 introduit dans le rectum passe rapidement dans le sang.

H. Variations individuelles des combustions respiratoires.

Comparons les différences individuelles des combustions respiratoires chez les divers individus observés par nous.

Nous avons fait sur S. des expériences extrêmement nombreuses ; mais, sur les autres individus, ces expériences sont peu fréquentes, souvent même uniques.

Pour S. (à l'état de digestion), les chiffres moyens sont :

	lit
Ventilation..................	9,37
CO^2 (en grammes)...........	0,569
Proportion de CO^2 en volume.	3,28
Quotient respiratoire.........	0,84

Nous avons pour d'autres personnes les chiffres suivants (par heure et par kilogramme) :

	Ventilation en litres.	CO^2 en grammes.	Quotient respiratoire.	Proportion de CO^2 en vol.	Numéro de l'expérience.
X., jeune homme de 25 ans, tuberculeux (66kg).....	7,9	0,482	0,66	3,10	XXVI
R., 37 ans (74kg).........	»	0,524	»	»	XXVII
Id. (morphine)....	4,9	0,418	»	4,76	XXVIII
Id. (polypnée)....	14,5	0,708	»	2,6	XXIX
Id. (polypnée et hypopnée)...............	11,0	0,498	»	2,7	XXX
Lg., 27 ans (68kg)........	6,2	0,396	»	4,1	XXXI
Lp., 21 ans (70kg), hypopnée..................	7,5	0,583	»	3,9	XXXII
E., 32 ans (65kg), hypopnée et polypnée............	7,3	0,501	»	3,9	XXXIII
H., 34 ans (72kg), hypopnée.	4,5	0,455	»	4,7	XXXIV
Gr., jeune fille de 22 ans (54kg).................	11,1	0,514	0,72	2,6	XXXV
J., jeune fille de 28 ans (70kg).................	7,3	0,447	0,72	3,4	XXXVI
Id.	6,4	0,347	0,69	2,9	XXXVII
Ro., jeune fille de 25 ans (66kg).................	13,0	0,450	»	1,9	XXXVIII
Id.	13,3	0,553	»	2,6	XXXIX

Si nous prenons la moyenne de toutes ces expériences assez hétéroclites, nous retrouvons les mêmes chiffres à peu près que pour S.

Soit :

Ventilation..................	8,8 lit
CO^2..........................	0,477
Proportion de CO^2...........	3,27

Si le poids de CO^2 est un peu plus faible que chez S., cela s'explique peut-être par le poids plus élevé des individus en expérience. On doit supposer, comme l'indiquent d'ailleurs les expériences des autres physiologistes, que si le CO^2 produit est de 0gr,560 pour les individus de 50kg, il est de 0gr,480 pour les individus de 70kg; mais nous nous proposons de faire sur ce point spécial des recherches

plus approfondies; car, évidemment, ce sont là des données assez insuffisantes.

I. Influence de certains états nerveux (hystérie et hypnotisme) sur les échanges.

Nous avons étudié l'influence de quelques états nerveux, survenant dans l'hystérie, sur la ventilation et les échanges, et nous avons constaté que dans quelques cas les échanges sont prodigieusement ralentis. On sait que ce phénomène a été constaté pour la sécrétion rénale, et qu'il y a des exemples avérés d'anurie hystérique.

De même, il y a une diminution énorme des échanges gazeux respiratoires pendant la catalepsie provoquée.

Expérience XL.

23 avril. — Gr. (poids : 54^{kg}).

	Ventilation.	CO^2.	Quotient respiratoire.
	lit	gr	
État normal (de $9^h 20^m$ à $9^h 30^m$)...	13,1	0,650	0,84
Catalepsie (de $9^h 40^m$ à 10^h)........	13,0	0,465	»
Léthargie (de 10^h à $10^h 20^m$).......	3,5	0,277	0,84
Léthargie (de $10^h 20^m$ à $10^h 40^m$)...	4,4	0,320	»
Léthargie : total..........	4,0	0,298	»

On voit que, pendant quarante minutes, la ventilation a été réduite à un taux extrêmement faible de $4^{lit},4$, ventilation si faible que, malgré tous nos efforts, nous ne l'avons pu maintenir sur nous-mêmes que pendant quinze minutes au prix d'une souffrance asphyxique assez vive, et encore, sur six personnes normales ayant fait cette expérience, une seule a eu, comme ventilation minimum, 4,7 entre la quinzième et la vingtième minute.

Expérience XLI.

Une autre expérience sur l'état cataleptique léthargique a donné un résultat plus net encore.

Gr. (poids : 54^{kg}).		Ventilation.	CO^2
		lit	gr
État normal (de 4^h à $4^h 20^m$)		12,2	0,405
Catalepsie léthargique	(de $4^h 20^m$ à $4^h 40^m$)	1,93	»
	(de $4^h 40^m$ à $4^h 55^m$)	4,50	»
Léthargie : total		3,0	0,203

On voit que dans cette nouvelle expérience de catalepsie la ventilation est tombée, pendant trente-cinq minutes, à 3^{lit} par kilogramme et par heure, alors qu'un individu normal n'a pu que rester quinze minutes au plus avec un taux aussi faible.

Mais la troisième expérience, faite sur la même personne, a été plus concluante encore.

Expérience XLII.

		Ventilation.	CO^2.
		lit	gr
État normal (de 2^h à $2^h 28^m$)		16,2	0,403
Léthargie cataleptique	(de $2^h 28^m$ à $2^h 48^m$)	0,15	0,000
	(de $2^h 48^m$ à $3^h 4^m$)	0,14	0,000

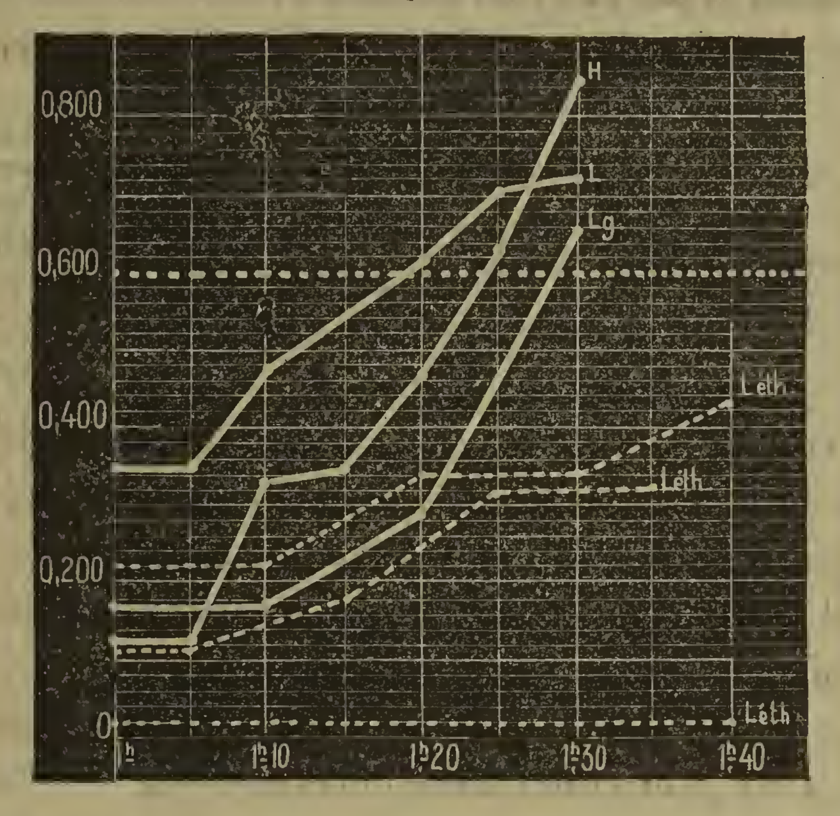
Ainsi, pendant trente-six minutes, la ventilation n'a été que de 4^{lit},72 en tout, ce qui fait, par kilogramme et par heure, 0^{lit},15 seulement; quantité tellement faible, que nulle personne normale ne pourrait vivre pendant seulement cinq minutes avec cette minime respiration.

Si extraordinaires que ces faits puissent paraître, ils concordent parfaitement avec ce que nous savons de l'hystérie et de l'influence que les états nerveux hystériques exercent sur les échanges interstitiels des tissus.

Il ne faudrait d'ailleurs pas croire que tout état léthar-

gique s'accompagne nécessairement d'un abaissement aussi profond des échanges. Sur deux autres jeunes filles hys-

Fig. 4.



Influence de la léthargie sur la production de CO^2.

Mêmes indications qu'à la *fig.* 3. On voit la différence entre deux léthargiques (Léth. et Léth.) qui produisent très peu de CO^2, alors que des personnes normales, en diminuant leur ventilation autant que possible (H. L. Lg.), arrivent, au bout de onze minutes, à un taux tout à fait supérieur.

téro-épileptiques, les résultats ont été différents, et nous n'avons obtenu que des chiffres s'éloignant peu de l'état normal.

CHAPITRE III.

RAPPORTS DE L'ALIMENTATION AVEC LES ÉCHANGES.

Jusqu'à présent nous ne nous sommes pas occupés des quantités de carbone éliminées par la respiration comparées avec les quantités de carbone ingérées. Il était intéressant de faire cette comparaison pour établir le bilan nutritif de S.

S. a été soumis à deux régimes différents : le premier

régime, certainement trop substantiel, a duré du 15 mars au 1er avril.

Voici de quoi se composait alors son alimentation. Il faisait deux repas par jour; l'un à 11h30m du matin, l'autre à 6h30m du soir. Chacun de ces repas était ainsi composé :

Aliments.	Poids de l'aliment.	Poids approximatif du carbone contenu.	Poids approximatif de l'azote contenu.
	gr	gr	gr
Pain.............	250	27,10	2,7
Pommes de terre.	250	25,00	0,7
Viande de bœuf..	200	25,40	6,0
Fromage.........	25	11,20	0,7
Beurre	25	18,75	»
Sucre	25	10,50	»
Vin	330	16,50	»
Café......	250	»	»
Eau	660	»	»
Total...	2015	134,45	10,1

Sous l'influence de ce régime, S. a rapidement augmenté de poids :

	kg
15 mars	47,500
19 mars	48,600
23 mars	50,500
26 mars	52,000
1er avril	52,000

Donc, en quinze jours, l'augmentation a été de 4kg,500, soit 300gr par jour.

Il faut donc chercher si nous retrouvons dans l'alimentation, comparée aux échanges et aux excrétions, un excédent de carbone, et quel est cet excédent.

Or la quantité de carbone produite en vingt-quatre heures (pendant le jeûne) répond sensiblement à 762gr de CO^2, soit 208 de carbone. Il est évident que, pour arriver à ce chiffre de 762gr de CO^2, nous ne faisions aucun dosage pendant vingt-quatre heures consécutives. Mais

nous pouvons prendre l'exhalation de CO^2 pendant la veille et le jeûne comme représentant assez bien la moyenne générale des vingt-quatre heures; car, pendant la digestion et le travail, il se produit plus de CO^2; pendant le sommeil, il s'en produit moins. On est donc très près de la vérité en admettant que le CO^2 du jeûne est le CO^2 moyen de chaque heure des vingt-quatre heures du jour et de la nuit.

Nous avons donc une ingestion de 268gr,9 de carbone et une excrétion respiratoire de 208gr à l'état de CO^2.

Restent 60gr,9 de C. Mais l'urine contenait à l'état d'urée (dosée) 6gr de C; et les matières fécales peuvent être estimées contenir 20gr de C [1]. En définitive il reste 34gr,9 de carbone, ou en chiffres ronds 35gr.

Or l'augmentation quotidienne de S. a été de 300gr par jour. Si cette augmentation portait uniquement sur l'hypertrophie des tissus normaux, musculaire, conjonctif et autres, elle répondrait à 250gr d'eau et 50gr de tissus fixes contenant 25gr de carbone. Mais il s'agit sans doute de tissus dans lesquels la graisse est la partie principale, et, par conséquent, où la quantité de carbone est très élevée.

Dans la période suivante, l'alimentation, moins abondante, ne comprenait plus que 230gr de carbone au lieu de 269gr. Or le carbone éliminé par la respiration a été alors de 190gr au lieu de 208gr. Il reste encore 40gr de carbone qui donnent un chiffre un peu plus fort que le total du carbone (26gr) excrété par les matières fécales et par les urines.

Mais, même dans cette période, S. a augmenté de poids.

---

(1) D'après M. Rübner (cité par Voit, *Hermann's Handbuch*, p. 35), un homme nourri uniquement d'œufs et de viande excrète 17gr de matières solides dans ses fèces. D'après M. Wehsarg (*Excréments*, du *Dict. de Chimie*, de Wurtz), cette quantité serait en moyenne de 26,7. Dans une alimentation où le pain entre abondamment, les matières sont plus abondantes (Ranke). Chez S. qui prenait 400gr de pain et 400gr de pommes de terre, nous pouvons évaluer à 40gr par jour le résidu fécal fixe, avec 50 pour 100 de carbone, c'est-à-dire à peu près 20gr de carbone.

Le 25 avril il pesait 47^{kg} et le 6 juin il pesait 52^{kg},5, soit une augmentation de 5^{kg},5 en quarante jours, répondant à une augmentation de 112^{gr} par jour, assez bien compatible avec l'excédent de 14^{gr} de carbone que nous indique la comparaison de l'alimentation avec l'excrétion. Le rapport de 25^{gr} à 300^{gr} (c'est-à-dire de l'excédent de C à l'augmentation totale de poids) étant sensiblement identique au rapport de 14^{gr} à 112^{gr} (seconde période).

Nous pouvons aussi, en étudiant le jeûne prolongé qu'a subi S., comparer la respiration pendant la digestion à la respiration pendant le jeûne.

Soient, en effet, pendant la digestion, les chiffres moyens suivants :

Vent.	$\frac{CO^2}{O^2}$.	CO^2.	Pour 100 vol. exp. combien de CO^2 en vol.
9,37..........	0,84	0,569	3,3

et pendant le jeûne de quelques heures les chiffres moyens

8,54,	0,78,	0,492,	3,25,

nous voyons que la respiration de la digestion comporte un excédent :

Vent.	CO^2.
0,83......................	0,072

soit sensiblement 10 pour 100. On peut donc dire que la digestion augmente de 10 pour 100 les échanges respiratoires, la ventilation, l'acide carbonique exhalé, et aussi, mais dans une proportion un peu moindre, l'oxygène absorbé.

CHAPITRE IV.

INFLUENCE DU TRAVAIL MUSCULAIRE SUR LES ÉCHANGES RESPIRATOIRES.

§ I. — *Des échanges et de la ventilation pendant le travail.*

Cette question, une des plus importantes de la Physiologie générale, avait été déjà traitée par Lavoisier. Ce

grand homme avait pu établir que tout exercice musculaire augmente, dans une proportion considérable, le CO^2 excrété et l'O^2 absorbé.

Le premier fait qui se dégage, indépendamment de toute mensuration chimique, c'est que le volume des gaz de la ventilation est proportionnel au travail exécuté. Le moindre mouvement suffit pour augmenter le volume d'air qui passe par nos poumons. Si l'on enregistre minute par minute le taux de la ventilation pulmonaire, on reconnaît aussitôt, dans la minute pendant laquelle l'individu s'est levé, ou même simplement a levé un bras, une augmentation appréciable.

La ventilation croît avec le travail, et en raison même de l'intensité du travail. Dans l'expérience qui suit, nous avons fait tourner à S. une roue à frottement dur, et nous avons enregistré la ventilation pendant cette minute et les minutes suivantes.

Le nombre des tours de roue indique donc le travail effectué. La ventilation normale était par minute de $10^{\text{lit}},7$ d'air :

Expérience XLIII.

Nombre de tours de roue.	Ventilation en litres d'air par minute				
	1re minute.	2e.	3e.	4e.	5e.
2......	11,4	11,4	»	»	»
4......	12,3	12,3	10,0	»	»
8......	13,1	11,4	10,8	11,3	»
16......	14,1	12	12,4	11,4	»
32......	17,8	17,7	14,7	12,1	11,7
32......	18,6	18,3	14,1	13,1	11,9

En calculant l'excédent de ces ventilations sur la ventilation normale et en le rapportant aux tours de roue effectués, nous trouvons une proportionnalité rigoureuse, puisque, pour chaque tour de roue, on a, comme excédent total de la ventilation sur la ventilation normale, les

chiffres respectifs suivants, aussi satisfaisants qu'on peut l'espérer en une expérience de cette nature,

$0^{lit},70$, $0^{lit},65$, $0^{lit},44$, $0^{lit},47$, $0^{lit},62$, $0^{lit},60$,

soit en moyenne $0^{lit},58$.

Dans ces conditions, les proportions centésimales de l'air expiré ne se modifient guère, puisque la combustion musculaire plus active entraîne une ventilation plus énergique. Dans cette expérience, les proportions centésimales du CO^2 de l'air expiré ne se sont pas beaucoup modifiées, et nous avons eu, en effet,

2,9 (repos.), 2,9, 3,3, 3,2, 3,1, 3,3, 3,2,

ce qui correspond presque à la fixité du rapport, avec une légère tendance à l'augmentation par le fait du travail.

Il s'ensuit que, si la ventilation se proportionne au travail, on peut déjà avoir, par la mesure de la ventilation, une notion très approchée des combustions chimiques effectuées. Certes, la mesure de la ventilation ne suffit pas à donner un chiffre rigoureux pour les quantités de CO^2 et de O^2; mais elle fournit déjà une assez bonne approximation ; car on doit admettre que la proportion centésimale de l'air expiré ne varie que peu.

Il y a en effet une étonnante harmonie, réglée par le système nerveux, entre ces divers phénomènes. Une contraction musculaire produit du CO^2 et absorbe de l'O^2. Aussitôt cet excédent de CO^2, agissant sur les centres nerveux, va mettre en jeu leur activité, et les nerfs moteurs de la respiration vont être stimulés de manière à produire une ventilation plus active.

On peut même appliquer à d'autres phénomènes cette régulation. En effet, la combustion des substances qui servent à la contraction du muscle ne produit pas seulement du CO^2, mais encore de l'eau, en même temps qu'elle dégage de la chaleur. Eh bien ! cet excédent de

ventilation a pour résultat précisément une exhalation d'eau, par le poumon, plus active, et par conséquent un refroidissement corrélatif; l'exhalation d'eau entraînant toujours un notable dégagement de calorique ([1]).

La respiration est donc le grand régulateur de l'équilibre chimique de l'organisme, et, dès qu'une contraction musculaire a changé cet état chimique, la ventilation change, pour ramener le sang à sa constitution normale.

Si le travail est trop fort, et que la ventilation soit insuffisante, alors il y a de l'essoufflement, de l'anhélation, sensations douloureuses, pénibles, dues à l'excédent de CO^2 dans le sang, ou au défaut de O^2.

Il faut donc distinguer un travail modéré et un travail fort ([2]).

En effet, si le travail est modéré et faible, les proportions centésimales des gaz de l'air expiré restent les mêmes, et parfois tendent à diminuer. Au contraire, elles s'élèvent quand le travail est fort. Autrement dit, avec un travail faible, on ventile plus qu'il n'est nécessaire; tandis qu'avec un travail fort on ne ventile pas suffisamment.

Voici une expérience à l'appui, indiquant la quantité de CO^2 en volume par litre, dans l'air expiré.

Expérience XLIV.

						Total.
Repos..............	»	»	»	»	3,6	»
Travail modéré.....	3,1	3,2	3,3	3,0	3,2	3,1
Travail fort.........	3,6	3,0	3,9	3,6	3,8	3,8

Les proportions centésimales de l'oxygène contenu dans l'air expiré doivent, pour être comparables à celles de l'acide carbonique produit, être exprimées sous la forme de quantités d'oxygène absorbé dans 100 volumes d'air. On trouve

([1]) *Voyez* CH. RICHET, *La chaleur animale*, p. 270.

([2]) On ne doit pas oublier que toutes ces expériences portaient sur un individu ayant un masque et respirant à travers une soupape de Müller.

alors que les variations centésimales de l'oxygène absorbé dans le travail musculaire suivent une marche un peu différente des variations de l'acide carbonique excrété. Les proportions centésimales d'oxygène absorbé augmentent avec le travail, mais bien moins que l'acide carbonique, de sorte que, avec un travail modéré, elles diminuent notablement, et qu'il faut un travail fort pour les faire croître.

	Proportions centésimales de CO^2.	Proportions centésimales de l'oxygène absorbé.	Rapport de CO^2 à O^2.
Expérience XLV.			
Repos............	3,5	4,4	0,70
Travail fort.......	4,6	5,7	0,79
Repos............	4,2	4,4	0,95
Travail plus fort..	4,7	5,3	0,88
» ..	5,2	4,7	1,10
Repos............	3,9	4,3	0,91
Expérience XLVI.			
Repos............	3,7	5,3	0,70
Travail modéré...	3,5	4,6	0,76
» fort......	4,3	4,6	0,93
» »	4,0	3,9	1,02
» »	4,3	3,8	1,13
Repos............	4,2	5,4	0,77
Expérience XLVII.			
Repos............	3,5	3,9	0,86
Travail...........	4,4	5,7	0,89
Repos............	3,7	3,1	1,19
Expérience XLVIII.			
Repos............	3,0	4,3	0,70
Travail modéré...	3,2	3,8	0,84
Repos............	3,3	3,9	0,85
Expérience XLIX.			
Repos............	3,4	4,2	0,81
Travail modéré....	3,4	3,6	0,94

	Proportions centésimales de CO^2.	de l'oxygène absorbé.	Rapport de CO^2 à O^2.
Repos............	3,2	3,5	0,91
Travail fort.......	3,9	4,0	0,98
Repos............	3,6	3,7	0,98

Expérience L.

Repos............	3,2	3,6	0,88
Travail...........	4,0	4,6	0,87
Repos............	3,8	4,0	0,95

Ainsi, dans le travail musculaire, chimiquement caractérisé par une augmentation des quantités absolues d'oxygène absorbé et d'acide carbonique produit, l'acide carbonique produit croît beaucoup plus vite que l'oxygène absorbé, conclusion qui confirme les expériences que M. Chauveau a récemment entreprises en analysant comparativement les gaz du sang artériel et du sang veineux musculaire ([1]).

La moyenne du CO^2 contenu dans l'air expiré a été de 3,8 pour 100 dans le travail musculaire : avec un maximum de 5,9 pour 100, un autre de 5,3 pour 100; tous les autres chiffres étant au-dessous de 4,1 pour 100; non pas certes à un moment quelconque de l'expérience, mais dans la longue durée d'une expérience, prolongée pendant une demi-heure.

Il s'établit en effet une compensation, si bien qu'à la fin le taux normal est à peu près établi.

Si l'effet d'une série de contractions musculaires est instantané, au point de vue de la ventilation qui augmente subitement, on constate, pendant quelque temps encore après ces contractions, un excédent de ventilation et de CO^2 excrété, comme l'indiquent les chiffres suivants.

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII, 22 et 29 novembre et 13 décembre 1886.

Expérience LI.

	Ventilation.		$\frac{CO^2}{O^2}$.	Proportion centésimale de CO^2 (en vol.)
Repos.				
De 2h.15m à 2h.30m...	10,3		»	3,55
2.30 à 2.45...	9,4		»	3,45
2.45 à 3 ...	9,3		»	3,45
3 à 3.15...	9,3		»	3,60
Total...	9,6		0,78	3,5
Travail régulier.				
De 3h.15m à 3h.20m...	11,3		»	
3.20 à 3.25...	12,5		»	4,5
3.25 à 3.30...	13,3		»	
3.30 à 3.35...	13,2		»	
3.35 à 3.40...	13,2		»	4,6
3.40 à 3.45...	13,9	13,2	»	
3.45 à 3.50...	12,2		»	
3.50 à 3.55...	13,2		»	4,7
3.55 à 4 ...	12,8		»	
	12,8		0,80	4,6
Repos.				
De 4h à 4h.5m ...	10,1		»	»
4.5 à 4.10...	9,1		»	»
4.10 à 4.15...	9,1		»	»
	9,4		0,98	4,2
Travail plus fort.				
De 4h.15m à 4h.20m...	13,4		»	
4.20 à 4.25...	14,6		»	4,7
4,25 à 4.30...	15,3		»	
4.30 à 4.35...	15,8		»	
4.35 à 4.40...	16,3		»	4 2
4.40 à 4.45...	15,6		»	
	15,1		0,94	4,45

	Ventilation.	$\frac{CO^2}{O^2}$.	Proportion centésimale de CO^2 (en vol.)
Repos.			
De 4h.45m à 4h.50m...	13,6	»	
4.50 à 4.55...	11,0	»	4,90
4.55 à 5 ...	8,8	»	
5 à 5.5 ...	8,5	»	
5.5 à 5.10...	8,4	»	3,90
5.10 à 5.15...	8,6	»	
	9,8	0,93	4,40

En analysant cette expérience, — et nous pourrions en donner beaucoup d'analogues, — on voit que :

1° Pour un travail modéré la ventilation est presque immédiatement suffisante;

2° Pour un travail plus fort la ventilation n'est suffisante qu'au bout d'un assez long temps;

3° Quand le travail est terminé, la ventilation reste encore exagérée pendant quelque temps;

4° Il s'établit après le travail, pendant le repos consécutif, une compensation telle que le chiffre de la ventilation devient inférieur au chiffre de la ventilation précédente (pendant le repos, avant le travail).

Quelle est la cause de cette compensation et de cette ventilation plus faible? Il est probable qu'il y a un épuisement des centres nerveux; mais, d'un autre côté, la quantité de CO^2 excrété est alors devenue très faible, de sorte qu'on peut se demander si la cause de l'essoufflement est bien due à un excès de CO^2 ou à quelque autre substance hypothétique, dont la production, dans la contraction musculaire, est simultanée avec la formation de CO^2.

Nous pouvons donc maintenant nous faire une idée exacte des rapports qui unissent la ventilation et le travail musculaire. Dès qu'un muscle ou un groupe de muscles se contractent, aussitôt une grande quantité de CO^2 est pro-

duite, qui va agir sur les centres nerveux et déterminer une ventilation plus active. De sorte que, si la régulation est parfaite, la proportion centésimale des gaz de l'air expiré reste constante et la teneur du sang en CO^2 et en O^2 ne se modifie pas.

Mais la régulation peut être imparfaite par excès ou par défaut; avec un travail modéré, la ventilation est exagérée, et alors l'air expiré devient moins riche en CO^2; avec un travail fort, l'air expiré devient plus riche en CO^2, le sang se surcharge de CO^2, se dépouille de plus en plus d'oxygène, et un essoufflement très pénible se produit, dû à un excès de CO^2 et à un défaut de O^2. L'essoufflement n'est autre qu'une surcharge de CO^2 dans le sang, due à un travail musculaire trop fort pour la ventilation qui s'était d'abord établie.

Quand le travail musculaire a cessé, la ventilation diminue, mais non tout de suite; car il reste encore un excès de CO^2 dans le sang. Au bout de cinq minutes, dix minutes, un quart d'heure même, il y a retour à l'état normal, et même la ventilation tombe au-dessous du taux normal, comme si les centres nerveux, épuisés par une courte intoxication semi-asphyxique, étaient devenus insensibles à la stimulation du CO^2 contenu dans le sang.

§ II. — *Rapport des combustions du travail chimique musculaire avec le travail mécanique effectué.*

Le problème a été agité par différents physiologistes qui n'ont pas trouvé de solution concordante.

Nous n'avons pas la prétention de le résoudre, et, en effet, pour une solution tant soit peu complète, il faudrait doser simultanément les actions chimiques, le travail évalué en kilogrammètres et la chaleur dégagée. Nous n'avons pas mesuré le dégagement de chaleur, mais seulement le travail chimique et le travail mécanique.

Rappelons d'abord quelques chiffres obtenus par les divers expérimentateurs. Nous noterons que M. Hirn est le

seul qui ait dosé, à la fois et simultanément, le travail, la chaleur et la combustion. Il admet que le travail mécanique effectué représente le quart du travail chimique intramusculaire.

En calculant les quantités de calories dégagées théoriquement par les aliments et en tenant compte des travaux mécaniques effectués, M. Helmholtz a conclu que le travail mécanique extérieur était le cinquième du travail chimique. M. Joule admet que c'en est le quart ([1]), M. Danilewski dit le septième; mais ce sont là des méthodes très indirectes.

M. Heidenhain ([2]), M. Fick ([3]), M. Danilewski ([4]) ont mesuré simultanément le travail mécanique effectué et la chaleur dégagée; ils pouvaient ainsi établir le rapport du travail mécanique extérieur avec la chaleur dégagée. Mais, malgré la précision des mensurations thermo-électriques, il s'agit, dans leurs expériences, de chiffres absolus tellement faibles qu'on ne peut guère considérer leurs résultats comme définitifs. Ils admettent, en effet, tantôt que le travail mécanique est la totalité (Heidenhain), tantôt le cinquième (Fick), tantôt la moitié (Danilewski) du travail chimique intérieur. Ils admettent tous, d'ailleurs, que le rapport du travail chimique avec le travail mécanique est très variable.

Nous avons fait exécuter à un même individu un travail mécanique déterminé, consistant à soulever un poids de 19^{kg} (soit à chaque bras un poids de $9^{kg},5$) à une hauteur de $0^{m},50$, puis à le laisser tomber à terre. Ainsi chaque mouvement représente un travail de $9^{kgm},5$.

([1]) *Voir* FICK, *Mechanische Arbeit und Wärmeentwicklung der Muskelthätigkeit*, p. 231. Leipzig, 1881.

([2]) *Mechanische Leistung, Wärmeentwicklung und Stoffumsatz bei der Muskelthätigkeit*. Leipzig, 1864.

([3]) *Wärmeentwicklung bei Muskelzuckung* (*Arch. de Pflüger*, t. XVI, p. 59).

([4]) *Wärmeproduction und Arbeitsleistung* (*Arch. de Pflüger*, t. XXX, p. 196).

En même temps, nous mesurions ses échanges respiratoires. Comme nous avions soin, avant et après cette mesure, de prendre ses échanges respiratoires normaux, il est clair que la différence entre la respiration normale et la respiration pendant le travail mesure le travail chimique final, qui répond au travail mécanique effectué.

La moyenne de plusieurs séries d'expériences, aussi concordantes qu'on peut l'espérer en un sujet dépendant de tant de variables, nous donne les chiffres suivants :

Nombre de poids soulevés.	Ventilation excédente		CO^2 excédent produit en litres		O excédent absorbé en litres	
	absolue.	pour 10 poids.	absolu.	pour 10 poids.	absolu.	pour 10 poids.
450	606	13,4	18,39	0,409	14,15	0,320
450	452	12,6	21,75	0,483	»	»
314	305	9,7	14,30	0,455	13,30	0,424
300	413	10,7	17,95	0,595	8,80	0,293
275	329	11,9	11,00	0,415	4,05	0,147
270	268	9,9	10,00	0,371	»	»
263	246	8,1	13,75	0,445	5,75	0,218
244	239	9,8	12,45	0,510	11,70	0,479
240	240	10,0	14,10	0,583	6,15	0,256
240	341	14,2	13,50	0,562	»	»
230	207	9,0	7,80	0,378	»	»
225	236	10,5	12,05	0,535	8,05	0,357
222	289	13,0	10,55	0,474	»	»
210	302	14,3	10,95	0,521	9,45	0,450
210	241	11,4	12,95	0,616	4,85	0,231
180	200	11,1	9,65	0,536	»	»
180	182	10,0	9,55	0,530	»	»
180	120	6,7	9,80	0,544	»	»
180	138	7,6	11,30	0,627	7,85	0,436
162	113	7,0	7,03	0,434	7,55	0,466
111	90	8,1	6,90	0,621	3,20	0,288
96	104	10,8	3,90	0,406	2,20	0,229
5,232	5,661		259,62		10 05	

	Moyennes pour 10 poids en litres.
Ventilation excédante	10,8
CO^2 excédant	0,496
O^2 excédant	0,328

La quantité excédante d'oxygène absorbé a toujours été inférieure à la quantité excédante d'acide carbonique dégagé. En outre, si l'on compare l'acide carbonique excédant à l'excédent de la ventilation, on trouve une proportion de 4,5 pour 100, qui exprime d'une manière très exacte la proportion centésimale vers laquelle tend l'air expiré dans le travail musculaire tant soit peu énergique. Il s'agit là d'un rapport de deux différences, et trouver un chiffre aussi voisin du vrai : c'est, en quelque sorte, faire le contrôle sévère de nos diverses relations numériques.

Avant de calculer la relation du travail mécanique exécuté avec les échanges respiratoires, nous devions apprécier une partie du travail qui n'est pas comprise dans le soulèvement des poids, à savoir l'élévation des bras et les mouvements du corps qui accompagnent tout exercice musculaire.

Or, pour avoir exécuté les mouvements à vide, dans les mêmes conditions qu'avec les poids, il y a eu, par rapport à l'état de repos, pour 768 soulèvements des bras, dans cinq séries d'expériences, un excédent de production d'acide carbonique de $7^{lit},14$, et un excédent d'absorption d'oxygène de $2^{lit},03$, ce qui correspond à un excédent pour 10 soulèvements de $0^{lit},093$ d'acide carbonique et de $0^{lit},025$ d'oxygène. En retranchant ces nombres des nombres précédents, nous trouvons, pour exprimer l'acide carbonique et l'oxygène répondant à 10 soulèvements (ou à 95^{kgm}) les chiffres de $0^{lit},403$ pour l'acide carbonique, et $0^{lit},302$ pour l'oxygène.

Ainsi, indépendamment de toute hypothèse sur la na-

ture des actions chimiques qui produisent le travail mécanique et la chaleur, nous venons à cette conclusion que, pour 100^{kgm}, en chiffres ronds, nous faisons passer dans les poumons 11^{lit} d'air en plus, nous absorbons $0^{lit},300$ d'oxygène en plus, et nous dégageons $0^{lit},400$ d'acide carbonique en plus (qu'à l'état de repos).

Pour évaluer exactement la chaleur dégagée par ces actions chimiques, — dont nous n'avons ici que l'un des termes, l'acide carbonique, — il faudrait savoir dans quelle combinaison chimique se trouve engagé le carbone qui brûle. On admet généralement, — et les expériences récentes de M. Chauveau confirment cette opinion, — que c'est du glycose qui brûle. Mais, en fait d'hydrates de carbone, il n'y en a dans l'organisme qu'en quantités insuffisantes pour expliquer le grand dégagement d'acide carbonique que produit toute contraction musculaire. Par conséquent, au moins chez l'individu à jeun, ce glycose devrait se former sans cesse aux dépens d'autres substances. Il ne serait donc là qu'un produit intermédiaire, provenant des graisses et de la glycérine des graisses plutôt que des matières albuminoïdes.

Quoi qu'il en soit de ces hypothèses, le rapport de l'oxygène consommé à l'acide carbonique dégagé nous montre que l'équation chimique de la contraction musculaire est plus compliquée qu'une simple combustion du glycose ou de la glycérine.

En adoptant pour le glycose le chiffre de 680^{cal} pour 1 molécule de 180^{gr}, nous trouvons que nos $0^{gr},800$ d'acide carbonique répondent à $0^{gr},545$ de glycose, soit à $2^{cal},5$ ou 860^{kg}.

Le rendement réel étant dans nos expériences de 95^{kgm}, on voit que le rendement de la machine animale a été le $\frac{1}{9}$ du rendement théorique.

Mais, comme il y a plus d'acide carbonique produit que d'oxygène consommé, notre chiffre de calories est

certainement trop fort. En prenant pour base les quantités d'oxygène absorbé, et en supposant qu'il n'y a pas eu d'autre source de chaleur, nous aurions trouvé une combustion de 0,400 de glycose et un travail de 645^{kgm}, avec un rendement réel représentant le $\frac{1}{7}$ du rendement théorique.

Il est permis de supposer que le chiffre exact du rendement de la machine animale dans les conditions susdites se trouve compris entre ces deux limites de $\frac{1}{7}$ et de $\frac{1}{9}$.

CONCLUSIONS.

Il est difficile de formuler les conclusions de ce long travail, qui, sur un grand nombre de points, ne fait que confirmer les données antérieures, et sur quelques points seulement établit des faits nouveaux.

Toutefois nous pouvons dire que, par leur multiplicité, nos expériences fournissent des chiffres positifs *moyens*, qui reposent sur plus de constatations que jusqu'à présent.

1° La ventilation moyenne (jeûne, digestion, travail) est de 10^{lit} d'air par kilogramme et par heure; le CO^2 produit de $0^{\text{gr}},65$, le rapport de CO^2 à O^2 de $0^{\text{gr}},84$; et la proportion de CO^2 dans l'air expiré de 3,5.

2° Tous ces chiffres sont plus faibles dans le jeûne : $8^{\text{lit}},5$ de ventilation; $0^{\text{gr}},50$ de CO^2; quotient respiratoire 0,78; et proportion centésimale de CO^2 3,25.

3° Pendant la digestion : $9^{\text{lit}},5$ de ventilation; $0^{\text{gr}},570$ de CO^2; quotient respiratoire 0,84; proportion centésimale de CO^2, 3,30.

4° L'excès de ventilation dû à la digestion est donc, en chiffres ronds, de 1^{lit} par kilogramme et par heure, avec un excès de CO^2 égal à $0^{\text{gr}},07$.

5° Le quotient respiratoire est d'autant plus élevé qu'il y a plus d'hydrates de carbone dans l'alimentation. Il peut, après une alimentation exclusivement sucrée, dépasser l'unité. Autrement dit, il y a alors plus d'oxygène exhalé

à l'état de CO^2 que d'oxygène absorbé et fixé dans les tissus.

6° Les aliments gras et les aliments azotés ne modifient que peu le quotient respiratoire et la ventilation.

7° Après un repas mixte, ou composé d'hydrates de carbone, l'excrétion plus forte de CO^2, concordant avec une ventilation plus active, commence environ une heure après l'ingestion, et a son maximum de deux heures et demie à trois heures et demie après.

8° Une alimentation copieuse, longtemps prolongée, qui détermine l'engraissement, fait que, même au bout d'un jeûne de quarante-huit heures, par suite des réserves nutritives accumulées, le quotient respiratoire minimum 0,70 n'est pas atteint.

9° Le quotient respiratoire, toutes conditions égales d'ailleurs, est d'autant plus élevé que la quantité absolue du CO^2 excrété est plus considérable; autrement dit, l'oxygène absorbé varie moins que le CO^2 excrété.

10° Une fois que l'état de jeûne a été obtenu, c'est-à-dire au bout d'une douzaine d'heures environ, le quotient respiratoire, la quantité absolue de CO^2 excrété et la ventilation ne décroissent plus que très lentement.

11° La ventilation se proportionne rigoureusement à la quantité de CO^2 excrété, si bien que la mesure de la ventilation suffit pour donner une notion très approchée de la quantité de CO^2 produite dans les tissus.

12° En dehors des cas où le travail musculaire a été fort, on voit que, dans les expériences où le CO^2 va en croissant, la ventilation croît plus vite que le CO^2 excrété, et que le CO^2 croît plus vite que O^2, par conséquent que la régulation dépasse la limite, et se fait en excès.

13° De là cette autre conséquence que la ventilation est plutôt réglée par l'excès de CO^2 que par le défaut de O^2.

14° Le minimum de la ventilation chez un homme adulte normal est (pendant la veille) de $6^{lit},6$, et le minimum de CO^2 excrété de $0^{gr},425$.

15° L'influence de la volonté sur l'excrétion de CO^2 (si l'on élimine l'influence médiate par les contractions musculaires) ne peut s'exercer que pendant quelques minutes, dix à vingt minutes au plus. Passé ce temps, on est forcé de revenir au taux normal, quel que soit le rythme respiratoire (polypnée ou hypopnée).

16° Il y a une variation diurne de l'intensité des échanges respiratoires. Dans une alimentation constante, ou dans un jeûne constant, ainsi que le faisaient prévoir les variations de la courbe thermique, les échanges vont en croissant de 8^h du matin à 5^h du soir, et vont en diminuant de 5^h du soir à 8^h du matin.

17° La glycérine abaisse beaucoup les échanges respiratoires. Le sulfate de quinine a une action de même nature, mais moins nette. La morphine diminue surtout la ventilation ; elle diminue les échanges, mais elle diminue énormément la ventilation pulmonaire, comme si elle rendait les centres nerveux moins sensibles à l'action stimulante du CO^2.

18° Les bains froids et une température basse augmentent beaucoup les échanges et la ventilation. Cette action est quelquefois très prolongée et continue alors même que l'individu est soustrait au bain froid. — Ce fait a une certaine importance en thérapeutique.

19° Le gaz CO^2 introduit dans le rectum est rapidement absorbé. Il accélère la ventilation, et on le retrouve tout entier en excédent dans les gaz exhalés par le poumon.

20° Dans l'état de léthargie hystérique, les échanges sont diminués, et la sensibilité des centres nerveux affaiblie à ce point que, dans une expérience remarquable, il y a eu en trente-six minutes une ventilation totale de $4^{lit},72$ (pour une femme de 56^{kg}).

21° Chez un individu de 47^{kg}, prenant 269^{gr} de carbone par jour, il y a eu élimination de 208^{gr} de C par les pou-

mons, soit 78 pour 100, excrétion par l'urine et les excréments de 26^{gr}, soit 10 pour 100, et fixation de 35^{gr} par jour, soit 12 pour 100, ce qui correspond à une augmentation de poids quotidienne de 300^{gr}. Avec 230^{gr} de carbone dans l'alimentation, l'élimination par les poumons a été de 190^{gr}, soit 82 pour 100, avec excrétion de 26^{gr}, soit 12 pour 100, et une fixation de 14^{gr}, soit 6 pour 100, laquelle correspond à une augmentation de poids quotidienne de 112^{gr}.

22° Le travail musculaire est, de toutes les conditions physiologiques, celle qui modifie le plus les échanges respiratoires. Les chiffres peuvent être doublés et même triplés, dans un travail énergique. Ce qui croît le plus, c'est la quantité de CO^2 excrété. Le O^2 absorbé croît aussi, mais un peu moins.

23° Avec un travail faible, la ventilation compense exactement l'excès dans la production de CO^2, tandis que, avec un travail fort, la ventilation est insuffisante, et la proportion centésimale du CO^2 de l'air expiré devient plus forte qu'à l'état normal.

24° Quand cette proportion atteint 4,5 pour 100, il y a essoufflement.

25° Un individu couché exhale moins de CO^2 que s'il est assis, et, s'il est assis, moins que s'il est debout.

26° La ventilation se proportionne donc exactement au travail, et l'on peut évaluer à 11^{lit} d'air d'excédent un travail de 100^{kgm}.

27° Pendant le repos qui suit les contractions musculaires, il y a d'abord une ventilation plus active, par suite du CO^2 accumulé dans le sang, puis une ventilation diminuée, comme si les centres nerveux étaient épuisés et moins sensibles que pendant le repos à la stimulation du sang chargé de CO^2.

28° Pour 100^{kgm}, nous absorbons $0^{lit},300$ d'oxygène en plus, et nous dégageons $0^{lit},400$ de CO^2 en plus.

29° En supposant que c'est, dans la contraction musculaire, du glycose qui brûle, nous trouvons que $0^{gr},800$ de CO^2 répondent à 800^{kgm}; par conséquent que le rendement réel est $\frac{1}{9}$ du rendement théorique.

30° En faisant cette même hypothèse, et en prenant pour base non plus le CO^2 produit, mais le O^2 absorbé, nous trouvons une combustion répondant à 645^{kgm}, avec un rendement réel représentant $\frac{1}{7}$ du rendement théorique. On peut donc supposer que le chiffre exact du rendement de la machine animale est compris entre ces deux limites de $\frac{1}{7}$ et de $\frac{1}{9}$.

ACTION RÉCIPROQUE DES SELS HALOÏDES ALCALINS ET MERCUREUX;

Par M. Alfred DITTE.

On sait vaguement que le calomel est décomposé par le sel marin en formant un sel mercuriel soluble, avec séparation de mercure métallique. Le fait a été indiqué par M. Berthelot à la suite de ses études relatives aux actions qu'exercent sur les sels haloïdes mercuriques les sels alcalins analogues ou les hydracides (*Annales de Chimie et de Physique*, [5], t. XXIII, p. 85; t. XXIX, p. 201, 231, 249); après avoir étudié les chlorhydrates de chlorures, il ajoute que « la même interprétation fondée sur la chaleur de formation de certains chlorures doubles rend compte de la transformation du calomel en sublimé corrosif sous l'influence des chlorures alcalins, transformation qui a donné lieu, comme on sait, à des empoisonnements ». Ce qui se produit avec le sel marin et le calomel est en effet un cas particulier d'une action générale exercée par les sels haloïdes alcalins sur les sels mercureux de même

espèce, action qui s'accomplit de deux manières différentes.

Soit d'abord le chlorure mercureux : une solution concentrée de cyanure de potassium le décompose immédiatement à froid; il devient gris, et bientôt la liqueur s'éclaircit en laissant un résidu de mercure; à chaud la réaction est encore plus facile. Or le dédoublement pur et simple du calomel en chlorure mercurique dissous et mercure absorberait $-11^{cal},1$, qui ne peuvent être compensées par les 0,2 que dégage le chlorure mercurique en s'unissant avec le cyanure de potassium pour former le composé HgCy, KCy dissous. Et en effet il se passe tout autre chose; le système HgCl dissous + KCy dissous formé à partir de ses éléments avec un dégagement de $94^{cal},5$ se change en le système HgCy dissous + KCl dissous formé à partir des siens avec un dégagement de $110^{cal},9$, et qui par suite correspond au maximum thermique, de sorte que, le sel double demeurant dissous dans un excès de cyanure alcalin, la réaction est en réalité la suivante :

$$\begin{aligned}Hg^2Cl + 2\,KCy \text{ dissous} &= HgCy, KCy \text{ dissous}\\ &+ KCl \text{ dissous} + Hg + [(10,4 + 64,7 + 4,2)\\ &+ 100,8 - 40,9 - 2,64,7] = +11,8:\end{aligned}$$

elle est nettement exothermique. Il en sera de même si l'on fait agir l'iodure de potassium sur le calomel; une solution concentrée et froide de cet iodure dissout le chlorure mercureux en laissant un résidu de mercure facile à recueillir et à peser, et dont le poids est la moitié de celui du métal que renfermait le calomel employé. La réaction, tout à fait analogue à la précédente, n'en diffère que par la composition du sel double formé, qui du reste demeure, lui aussi, dissous dans un excès d'iodure alcalin

$$\begin{aligned}2\,Hg^2Cl + 3\,KI \text{ dissous} &= 2\,HgI, KI \text{ dissous} + 2\,KCl \text{ dissous}\\ &+ 2\,Hg + [(2.22,4 + 85,4 + 2,8)\\ &- 2.100,8 - 2.40,9 - 3.80,1] = +12,1.\end{aligned}$$

Avec le bromure de potassium nous aurons :

$$2\,Hg^2Cl + 3\,KBr \text{ dissous} = 2\,HgBrKBr \text{ dissous} + 2\,KCl \text{ dissous} + 2\,Hg\,[(2.18{,}2 + 95 + 4{,}8) - 2.100{,}8 - 2.40{,}9 - 3{,}95] = -8{,}9.$$

et avec le chlorure de potassium

$$Hg^2Cl + KCl \text{ dissous} = HgClKCl \text{ dissous} + Hg + [(29{,}8 + 100{,}8 + 0{,}8) - 40{,}9 - 100{,}8] = -10{,}3,$$

+ 0, 8 étant la chaleur que dégage la dissolution du chlorure mercurique dans un excès de chlorure de potassium. Ces deux dernières réactions sont endothermiques, nous y reviendrons tout à l'heure.

Prenons en second lieu le bromure mercureux. Il est, comme le chlorure, instantanément noirci et décomposé par une solution de cyanure de potassium, et si ce dernier est en excès et concentré tout se dissout, sauf un résidu de mercure; nous avons en effet

$$Hg^2Br + 2\,KCy \text{ dissous} = HgCy, KCy \text{ dissous} + KBr \text{ diss.} + Hg + [(10{,}4 + 64{,}7 + 6{,}2) + 95 - 39{,}2 - 2.64{,}7] = +7{,}7.$$

L'action de l'iodure de potassium sera également exothermique :

$$2Hg^2Br + 3\,KI \text{ dissous} = 2\,HgI, KI + Hg^2 + 2\,KBr \text{ dissous} + [(2{,}22{,}4 + 85{,}4 + 2{,}8) + 2{,}95 - 2{,}39{,}2 - 3{,}80{,}1] = +4{,}3;$$

aussi attaque-t-il immédiatement à froid le bromure mercureux, en ne laissant, s'il est concentré et en excès, qu'un résidu de mercure. Au contraire, le bromure de potassium agissant sur le bromure mercureux donnera lieu à une action endothermique :

$$Hg^2Br + KBr \text{ dissous} = HgBrKBr \text{ dissous} + Hg + [(28{,}2 + 95 + 4{,}8) - 39{,}2 - 95] = -6{,}2.$$

L'action du chlorure de potassium sur le bromure mercureux ne peut être exprimée par une formule analogue à celles qui représentent les réactions avec le cyanure et l'iodure alcalins ; en effet, le système HgBr dissous KCl dissous dégageant en se formant à partir de ses éléments $129^{cal},0$ tandis que le système HgCl dissous + KBr dissous ne dégage que $124^{cal},8$, c'est le premier qui correspond au maximum thermique ; nous aurons

$$Hg^2Br + KCl \text{ dissous} = HgBr, KCl \text{ dissous} + Hg + [(28,2 + 100,8 + q) - 39,2 - 100,8] = q - 11,0,$$

réaction certainement endothermique, la dissolution de HgBr dans un excès de chlorure de potassium étant de beaucoup inférieure à la différence 28,2-39,2 des chaleurs de formation des bromures mercureux et mercurique.

Considérons enfin l'iodure mercureux. Il sera encore facilement attaqué par le cyanure de potassium, car on a

$$Hg^2I + 2KCy \text{ dissous} = HgCy, KCy \text{ dissous} + KI \text{ dissous} + Hg + [(10,4 + 64,7 + 6,2) + 80,1 - 29,2 - 2.64,7] = +2,8$$

Mais la réaction est moins exothermique que celle du cyanure alcalin sur le bromure et le chlorure mercureux ; aussi faut-il chauffer pour que la liqueur s'éclaircisse et que le mercure isolé se rassemble au fond du vase ; au contraire l'iodure de potassium donnerait une réaction endothermique

$$Hg^2I + KI \text{ dissous} = HgI\,KI \text{ dissous} + Hg + [(22,4 + 80,1 + 2,8) - 29,2 - 80,1] = -4,0.$$

Avec le bromure et le chlorure de potassium, le maximum thermique correspond aux systèmes HgI + KBr dissous et HgI + KCl dissous ; il ne saurait donc y avoir échange

de bases et nous aurons

$$Hg^2I + KBr \text{ dissous} = HgI + KBr \text{ dissous} + Hg + (22,4 + 95,0 - 29,2 - 95) = -6,8,$$

$$Hg^2I + KCl \text{ dissous} = HgI + KCl \text{ dissous} + Hg + (22,4 + 100,8 - 29,2 - 100,8) = -6,8,$$

réactions endothermiques, la chaleur de dissolution de l'iodure mercurique dans un excès de bromure ou du chlorure de potassium étant négligeable.

Ainsi toutes les réactions que nous venons d'examiner se divisent en deux groupes, les unes exothermiques qui se réalisent facilement, les autres endothermiques, et parmi ces dernières figurent les actions des sels haloïdes mercureux sur les sels haloïdes de même nom du potassium; celle du chlorure alcalin sur le bromure mercureux; celles du chlorure et du bromure alcalins sur l'iodure mercureux; or toutes ces réactions peuvent se produire.

En effet, si l'on vient à traiter du calomel par une solution de chlorure de potassium, on n'observe rien à froid, mais à la température d'ébullition le sel mercureux est altéré par les solutions de ce chlorure, lors même qu'elles n'en renferment que 1 pour 100, l'action étant, bien entendu, d'autant plus difficile et plus faible que la solution de chlorure est plus étendue, et l'on observe des faits analogues quand on fait agir le bromure et l'iodure de potassium sur le sel mercureux de même nom.

D'autre part, une solution de chlorure de potassium peut colorer en gris le bromure mercureux; l'action faible à froid avec une liqueur à 12 pour 100 de chlorure est plus facile à chaud, et une solution plus concentrée de chlorure agit d'une façon plus énergique; enfin des dissolutions chaudes de bromure et de chlorure de potassium attaquent l'iodure mercureux d'autant mieux qu'elles sont plus concentrées, en mettant en liberté une certaine quantité de mercure.

On comprend aisément comment se réalisent ces réactions endothermiques si l'on considère que les sels haloïdes mercureux sont dissociés par l'eau, très faiblement à froid, très faiblement encore à chaud, mais d'une façon appréciable. On le reconnaît en faisant bouillir un de ces sels avec de grandes quantités d'eau successivement renouvelées qui dissolvent un sel mercurique et laissent finalement un résidu de mercure. Or, si l'on met le sel mercuriel ainsi dissocié par l'eau en présence d'un sel haloïde alcalin, celui-ci, qui peut se combiner au sel mercurique formé pour constituer un sel double soluble, s'y unira; le sel mercurique provenant de la dissociation du sel mercureux passant ainsi, au moins en partie, à l'état de sel double, l'équilibre sera rompu; pour le rétablir, une nouvelle dose de sel mercureux se séparera en mercure et sel mercurique, celui-ci se combinera de nouveau au sel alcalin qui est en excès, et ainsi de suite; si bien que la décomposition du sel mercureux ira en croissant. De son côté, le sel double est, lui aussi, dissociable par l'eau en sel mercurique et sel alcalin, et cela d'autant mieux que la liqueur sera plus étendue; il s'établira donc dans une dissolution donnée un équilibre particulier entre l'eau, le sel mercureux, le sel double et les produits de leur dissociation, et l'on comprend que dans les liqueurs très étendues, le sel double ne pouvant plus exister, les choses se passent comme avec l'eau pure. Vient-on à élever la température, la dissociation du sel mercureux augmente celle du sel double aussi; mais, si l'on opère avec un grand excès de liqueur saline, la proportion de sel double subsistante sera suffisante pour que la décomposition du sel mercureux marche plus rapidement qu'à la température ordinaire.

Ce que nous venons de dire de l'action des sels haloïdes de potassium est applicable aux autres sels haloïdes alcalins. Ainsi des solutions de sel marin à 2, 5, 10 pour 100, qui, à froid, sont sans action sensible sur le calomel, le

colorent nettement en gris au voisinage de 100° ; à cette température, la solution à 10 pour 100 retient par litre environ 1^{gr},5 de chlorure mercurique ; la solution à 5 pour 100, 0^{gr},4, de ce chlorure, et la liqueur salée en retient d'autant plus qu'elle est plus concentrée ; une petite quantité de calomel, traitée par un excès d'une solution concentrée et bouillante de sel marin, finit par disparaître en laissant un résidu de mercure. Le pivot autour duquel les réactions s'accomplissent est ici encore la formation d'un sel double alcalino-mercurique, dissociable par l'eau, qui, empêchant l'équilibre correspondant à la dissociation du sel mercureux de s'établir, fait que la décomposition de ce sel est progressive jusqu'à devenir complète en présence d'une quantité de liqueur salée suffisante.

Une solution bouillante de sel marin à 1 pour 100 altère faiblement le calomel et ne retient par litre que 0^{gr},150 environ de chlorure mercurique ; à 40°, l'attaque est très faible, la liqueur filtrée se colore par l'hydrogène sulfuré, mais le dépôt qui se produit ne correspond qu'à une bien faible quantité de mercure ; il semble donc que l'action d'une telle solution salée, qui correspond à peu près au degré ordinaire de salure des aliments, sur le calomel qu'elle peut rencontrer dans l'économie quand on l'administre comme agent thérapeutique ne puisse produire d'effets toxiques bien intenses, et que ceux-ci soient dus surtout à l'action combinée qu'exercent sur les sels de mercure le sel marin et les liquides acides avec lesquels il se trouve en contact dans le tube digestif.

Les acides étendus exercent en effet sur les sels mercureux des actions du même genre que celles des sels haloïdes. L'acide chlorhydrique, par exemple, est sans action appréciable à froid sur le calomel, au moins au bout de quelques heures, mais, quand on le fait bouillir avec lui, il n'en est plus de même ; on arrive à constater qu'une dissolution qui contient par litre 27^{gr} environ d'acide

chlorhydrique anhydre ne colore pas sensiblement le calomel, non plus qu'une liqueur plus étendue, mais qu'une dissolution plus concentrée le colore en isolant du mercure, et cela d'autant plus vite qu'elle est plus riche en acide. Or, sous l'action de l'eau bouillante, le calomel se dissocie en mercure et chlorure mercurique et les choses resteront en cet état dans des liqueurs acides étendues; mais, dès que la quantité d'acide chlorhydrique qu'elles renferment deviendra suffisante pour permettre l'existence du plus stable des chlorhydrates de chlorure mercurique, celui-ci se formera. Le chlorure mercurique disparaissant, au moins en partie, en se combinant à l'acide chlorhydrique, l'équilibre qui correspond à la dissociation par l'eau du chlorure mercureux sera rompu, une nouvelle proportion de calomel se séparera en mercure et chlorure mercurique, qui passera à l'état de chlorhydrate de chlorure, et ainsi de suite. Si la liqueur chlorhydrique est assez étendue ou en quantité assez petite pour que le chlorhydrate de chlorure qu'elle peut renfermer ne corresponde pas au poids total de chlorure mercurique que peut donner en se décomposant le calomel employé, la décomposition de celui-ci demeurera incomplète; mais, dans le cas contraire, il disparaîtra en totalité ne laissant qu'un résidu de mercure.

L'acide bromhydrique agissant sur le bromure mercureux et l'acide iodhydrique sur l'iodure mercureux donneraient lieu à des actions du même genre, mais elles seraient moins intenses pour des liqueurs du même degré d'acidité, les bromhydrates de bromure et les iodhydrates d'iodure mercuriques étant plus facilement décomposés par l'eau que les chlorhydrates de chlorures.

Si nous considérons l'acide cyanhydrique étendu mis en présence du calomel, nous aurons

$$Hg^2Cl + HCy \text{ dissous} = HgCy \text{ dissous} + HCl \text{ dissous}$$
$$+ Hg + (10,4 + 39,3 - 40,9 - 13,1) = -4,3.$$

M. Berthelot a établi en effet (*Mécan. chim.*, t. II, p. 549) que l'acide cyanhydrique déplace l'acide chlorhydrique dans les solutions étendues de chlorure mercurique, et que le cyanure et le chlorure mercuriques ne paraissent pas s'unir en proportions appréciables dans des solutions étendues (*Comptes rendus*, t. XCIV, p. 608). La réaction est endothermique, mais le calomel est en dissociation au sein de l'eau, et, comme le chlorure mercurique qui provient de cette dissociation est immédiatement transformé par l'acide cyanhydrique en cyanure, la rupture de l'équilibre entraînera la formation d'une nouvelle dose de chlorure mercurique aux dépens du calomel ; l'acide cyanhydrique le changera en cyanure et ainsi de suite, jusqu'à ce que tout l'acide cyanhydrique soit changé en cyanure de mercure. On s'explique bien alors les inconvénients qu'il peut y avoir à faire se rencontrer dans l'économie le calomel et l'eau de laurier-cerise qui n'est qu'une solution très diluée d'acide cyanhydrique, puisque cette rencontre a pour effet de changer le calomel insoluble en cyanure mercurique soluble et extrêmement vénéneux.

SUR UN ACTINOMÈTRE ÉLECTROCHIMIQUE;

PAR M. H. RIGOLLOT [1].

Dès 1839, E. Becquerel [2] signalait l'action d'un faisceau solaire sur les lames métalliques plongées dans diverses solutions et, concentrant ses recherches sur les com-

---

[1] Ce travail a été fait au laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Lyon.

[2] *Comptes rendus*, t. IX, p. 145 et p. 561; 1839.

posés haloïdes d'argent, créait son actinomètre électrochimique [1] au sous-chlorure d'argent.

Cette découverte a donné lieu à de nombreux travaux dus à Grove [2], Hankel [3], Egoroff [4], Pellat [5], Grivaux [6].

Nous avons reconnu, M. Gouy et moi [7], qu'une lame de cuivre oxydée et plongée dans une dissolution de chlorure, de bromure ou d'iodure métallique, devient très sensible aux rayons lumineux, même de faible intensité et peut être employée comme actinomètre.

Pour construire cet appareil, on fait usage de deux lames oxydées, l'une exposée aux radiations lumineuses, l'autre protégée de l'action de la lumière soit en l'entourant de parchemin ou de papier, soit en la plaçant immédiatement derrière la première lame à un millimètre de distance environ.

Les lames oxydées se préparent en chauffant sur un bec Bunsen les lames de cuivre, bien nettoyées au papier d'émeri, jusqu'à ce que les irisations qui se produisent d'abord soient remplacées par une teinte uniforme : on a ainsi une couche très adhérente d'un brun rougeâtre ; en poussant plus loin l'oxydation, la couche noircit et la sensibilité diminue peu à peu, et, de plus, cette couche d'oxyde s'enlève facilement par écailles. On recouvre d'une substance isolante (paraffine, gomme-laque, etc.) la face non éclairée de la lame exposée à la lumière. Cette dernière forme le pôle positif de l'élément.

L'effet produit par la lumière est instantané et disparaît quand on supprime l'éclairement.

---

(1) E. Becquerel, *La lumière*, t. II, p. 130.
(3) *Phil. Mag.*, 4e série, t. XVI, p. 426; 1858.
(2) *Annales de Wiedemann*, nouvelle série, t. I, p. 402; 1877.
(4) *Journal de Physique*, 1re série, t. V, p. 283; 1876.
(5) *Comptes rendus*, t. LXXXIX, p. 227; 1879.
(6) *Comptes rendus*, t. CVII, p. 837; 1888.
(7) *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1470; 1888.

A circuit ouvert, la lumière diffuse du jour produit une force électromotrice de plusieurs millièmes de volt, les rayons solaires un peu moins d'un dixième.

La force électromotrice est un peu plus grande quand l'élément est fermé sur un circuit de quelques centaines d'ohms.

Les expériences se font très bien avec le galvanomètre Deprez-d'Arsonval; avec le galvanomètre Thompson, la sensibilité est telle que l'on peut mettre en évidence l'effet produit par une bougie éloignée de plusieurs mètres.

Dans les expériences relatées plus loin, le liquide employé est de l'eau contenant un millième de chlorure, bromure ou iodure de sodium.

Les lames ont 15^{cm} de long sur 1^{cm} de large et plongent dans le liquide contenu dans un tube à essais. On mastique avec soin l'ouverture du tube pour éviter l'évaporation: on assure ainsi une grande durée à l'appareil.

En étudiant la force électromotrice développée par la lumière d'une lampe photométrique, brûlant 42^{gr} d'huile à l'heure, on constate que la sensibilité d'un élément ainsi construit, et maintenu fermé dans l'obscurité sur une résistance de 200 ohms environ, décroît assez rapidement au début, puis devient sensiblement constante.

Une étude sommaire, faite au moyen de verres colorés, sur l'influence des diverses radiations lumineuses dans le développement de la force électromotrice, montre que, pour un actinomètre donné, monté avec une certaine dissolution, la force électromotrice varie avec la couleur.

J'ai été ainsi amené à étudier la force électromotrice dans les différentes radiations lumineuses. Le spectre était obtenu au moyen d'un réseau métallique concave de Rowland de 3 pieds de longueur focale; on employait un galvanomètre de Thomson de 12000 ohms de résistance; on lisait sur une échelle transparente l'arc d'impulsion obtenu

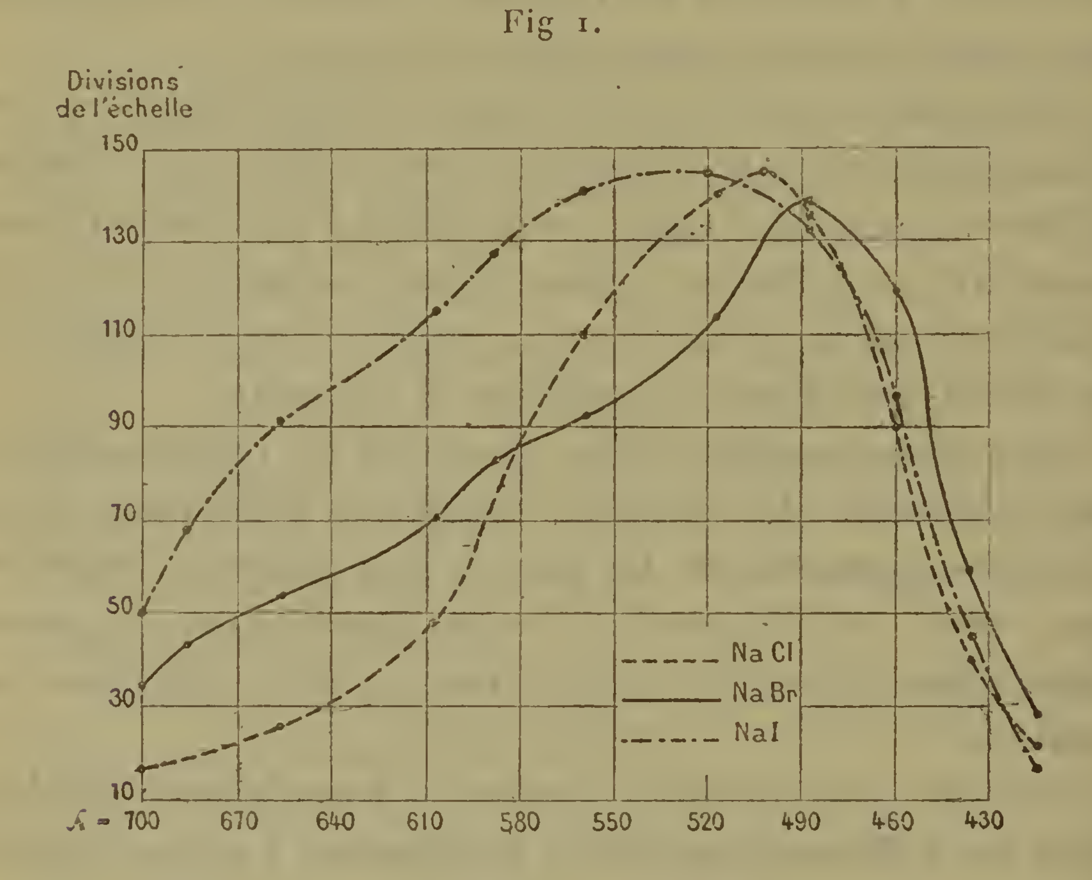
en laissant tomber successivement sur l'actinomètre les différentes régions du spectre.

Le tube était porté sur un chariot se mouvant au moyen d'une roue à pignon le long d'une crémaillère horizontale divisée. On pouvait ainsi lui faire occuper différentes parties du spectre correspondant à des longueurs d'ondes déterminées. On utilisait le premier spectre du réseau qui se projetait, à la distance à laquelle se trouvait l'appareil, sur une longueur de 40^{cm} environ et sur 8^{cm} de hauteur.

Les courbes suivantes, obtenues en portant en abscisses les longueurs d'ondes et en ordonnées les divisions lues sur l'échelle du galvanomètre, se rapportent aux chlorure, bromure et iodure de sodium.

Eau et chlorure de sodium (1). — La sensibilité de l'actinomètre croît lentement, d'une manière à peu près ré-

Fig 1.



gulière depuis les rayons rouges ($\lambda = 0^{\mu},700$), passe par un maximum pour les rayons verts-bleus ($\lambda = 0^{\mu},500$),

(1) *Cf.* E. Becquerel, *La lumière*, t. II, p. 128.

puis diminue rapidement pour les radiations violettes ($\lambda = 0^{\mu},400$), l'appareil étant insensible aux longueurs d'ondes plus petites.

Eau et bromure de sodium. — La sensibilité par rapport aux différents rayons lumineux est à peu près la même que dans le cas précédent et un maximum très net existe pour les rayons de longueur d'onde $0^{\mu},485$.

Eau et iodure de sodium. — En employant l'iodure de sodium, l'actinomètre est beaucoup plus affecté par les rayons de faible réfrangibilité qu'en employant les dissolutions précédentes; il est déjà très sensible pour les rayons jaunes et sa sensibilité se maintient jusqu'aux rayons de longueur d'onde $0^{\mu},480$, puis décroît rapidement.

Si, pour chaque dissolution, après avoir parcouru le spectre du rouge au violet, on expose à nouveau le système de lames dans toutes les parties du spectre, mais en revenant du violet au rouge, les courbes conservent la même forme et l'accroissement de sensibilité pour les rayons rouges, signalé par M. E. Becquerel ([1]) pour les lames iodurées, quand ces lames ont été préalablement exposées aux rayons plus réfrangibles, ne semble pas avoir lieu dans les expériences précédentes.

Lumière diffuse du jour. — Un actinomètre identique au précédent a servi à étudier la lumière diffusée par la partie nord du ciel aux différentes heures du jour.

Le tube, placé dans une caisse de bois noirci dont l'une des faces est munie d'une ouverture fermée par un volet, était orienté perpendiculairement à l'axe du monde.

L'élément était fermé sur un galvanomètre Deprez-d'Arsonval de 170 ohms de résistance, les lectures faites sur une échelle transparente; chaque division de l'échelle correspond à 25×10^{-9} ampères. On ouvrait le volet et notait la déviation maximum; l'expérience était répétée de demi-

---

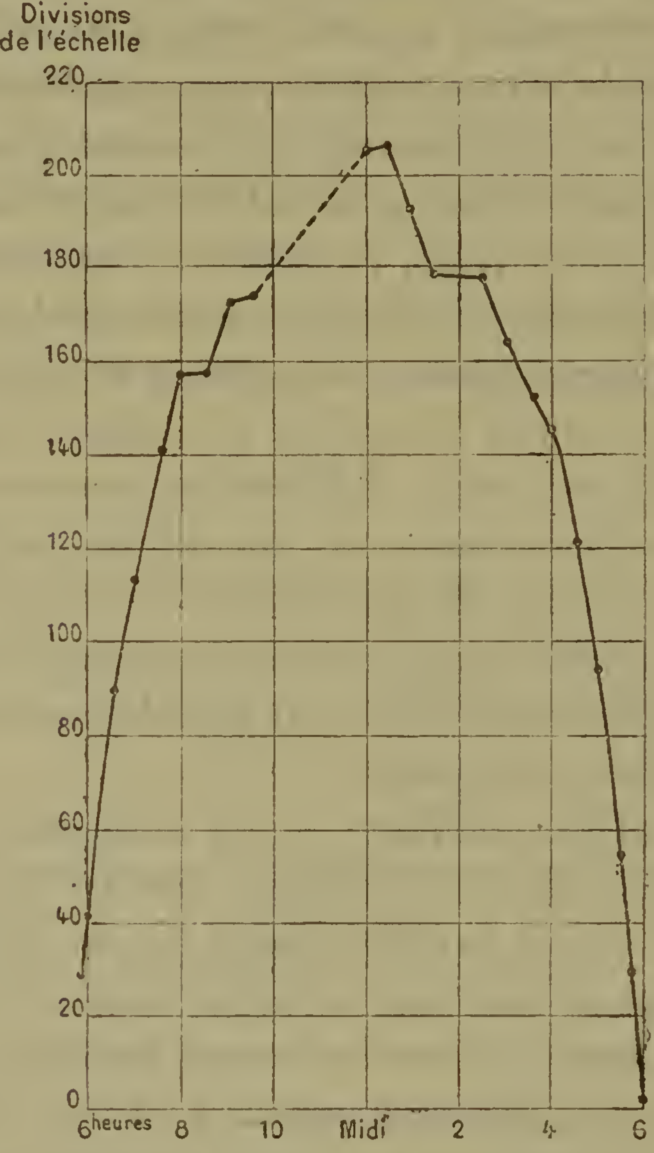
([1]) E. Becquerel, *La lumière*, t. II, p. 138.

heure en demi-heure. On s'assure alors que la sensibilité de l'appareil est restée constante pendant toute la journée en constatant la déviation que l'on obtient avec la lampe photométrique avant de commencer les expériences et une fois celles-ci terminées.

La courbe ci-contre (*fig.* 2) a été obtenue le 17 sep-



Fig. 2.



tembre 1889, sur la terrasse du laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de Lyon, par un ciel très pur; le maximum d'éclairement a eu lieu à peu près à midi et demi et la courbe est sensiblement symétrique par rapport à ce maximum pour les différentes heures du jour. On pourrait très facilement inscrire photographiquement les indi-

cations données par cet appareil en employant la méthode suivie dans les observations météorologiques.

Influence de l'intensité lumineuse sur l'intensité du courant. — On a recherché si, comme l'indique Egoroff pour les plaques iodurées, l'intensité du courant est inversement proportionnelle au carré de la distance de la source lumineuse à l'appareil.

L'expérience a été faite avec la lumière Drummond. La pression des gaz étant maintenue constante pendant la durée de l'expérience, on admettait que l'intensité lumineuse ne variait pas d'une manière sensible pendant les essais; le chalumeau mobile sur un chariot, le long d'une règle divisée, était éloigné à distances connues de l'appareil. Étant donné l'éloignement de la source lumineuse, on pouvait la considérer comme un point éclairant et appliquer la loi du carré de la distance pour estimer l'intensité lumineuse sur les lames dont la même surface était toujours exposée aux radiations.

Une série d'expériences est résumée dans le Tableau suivant.

Dans la première colonne se trouvent les distances de la source lumineuse à l'appareil; la troisième donne l'arc d'impulsion lu sur l'échelle transparente du galvanomètre; on a admis la proportionnalité de l'intensité du courant aux arcs d'impulsion.

d.	*d*².	*a.*	*ad*².
m	m	m	m
0,20	1	284	284
0,25	1,56	174	272
0,30	2,25	122	273
0,35	3,06	90	275
0,40	4	75	300
0,45	5,06	58	293
0,50	6,25	48	300
0,60	9	32	288
0,70	12,25	25	306
0,80	16	19	304

Le produit ad^2 étant sensiblement constant, on peut admettre que, dans les circonstances de l'expérience, l'intensité du courant est proportionnelle à l'intensité lumineuse, mais seulement dans les circonstances de l'expérience, c'est-à-dire en lumière faible; car, si au moyen d'un héliostat on envoie la lumière solaire sur l'appareil en interposant sur le trajet deux nicols montés sur des cercles gradués, afin de pouvoir mesurer l'angle de leurs sections principales, et que l'on fasse varier cet angle de 0° à 90°, l'éclairement de la lame variant de 1 à 0, la loi ne se vérifie plus, et l'intensité lumineuse croît plus vite que l'insité du courant.

En résumé, cet actinomètre diffère des actinomètres à composés d'argent en ce que sa sensibilité maximum correspond aux rayons les plus lumineux pour l'œil, tandis que les précédents sont surtout sensibles pour les rayons les plus réfrangibles du spectre et, en faible lumière, ses indications étant proportionnelles à l'éclairement, il peut rendre quelques services dans certains cas, tels que l'étude de la luminosité du ciel en lumière diffusée.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXII (6e SÉRIE).

Pages.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME XXII (6e SÉRIE).

ERRATA.

Page 403, 20e ligne, *au lieu de* sur la richesse, *lire* sur la recherche.

16801 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55.